

**Darstellung und Reaktionen
von Übergangsmetall-Komplexen
mit α -Aminosäurederivaten als Liganden**

Disser München
1903

Eberhard Ambach

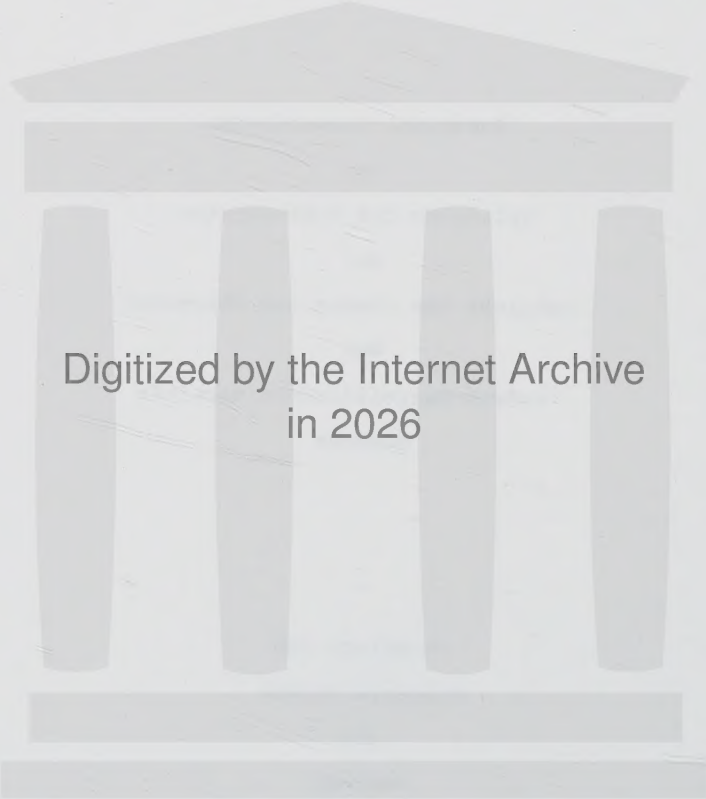


Darstellung und Reaktionen von Übergangsmetall-
Komplexen mit α -Aminosäurederivaten als Liganden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Eberhard Ambach
aus
München

1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554009_0045

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1981 bis August 1983 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein wissenschaftliches Interesse, für viele anregende Diskussionen und Ratschläge sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin
ich für die großzügige Gewährung eines
zweijährigen Doktoranden-Stipendiums
zu besonderem Dank verpflichtet.

M e i n e n E l t e r n

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
Vorwort	1
Allgemeiner Teil	2
1 Einleitung und Literaturübersicht	2
1.1 Aminosäureanionen als Liganden	3
1.2 Die Akabori-Reaktion	4
1.3 Schiffbase-Komplexe	7
2 Reaktion von Aminosäurekomplexen mit Amidacetalen	9
2.1 Umsetzung von Glycinato- und Alaninato-Chelat- komplexen von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit Amidacetalen: N-Dimethylaminomethylen-Schiffbase-Komplexe	9
2.1.1 IR-Spektren	12
2.1.2 ¹ H-NMR-Spektren	14
2.1.3 ³¹ P-NMR-Spektren	19
2.1.4 Röntgenstruktur von <u>15a</u>	19
2.1.5 Reaktionsmechanismus	21
2.1.6 ¹⁵ N-NMR-Spektrum von <u>15a</u>	22
2.1.7 ¹³ C-NMR-Spektren	24
2.1.8 ¹⁹⁵ Pt-NMR-Spektren	25
2.1.9 Verhalten der Aminosäurechelate-Schiffbase- Komplexe gegenüber Säuren und Basen	26
2.2 Reaktion von trans-Dichlorobis(glycin)platin (II) mit Amidacetalen	28

	Seite
2.3 Reaktion von Bis(ethylen-diamin)glycinato-kobalt(III)-dichlorid mit N,N-Dimethyl-formamidacetal	29
2.3.1 IR-Spektrum von <u>25</u>	31
2.3.2 ¹ H-NMR-Spektrum	31
2.3.3 Verhalten von <u>25</u> gegenüber NO und O ₂	31
2.3.4 Photochemische Reaktion von <u>25</u> mit CO, Ethanol und Chloroform	31
2.4 Umsetzung von Glycinato- und Alaninato-Chelatkomplexen von Platin(IV) mit Amidacetalen: N-Alkoxymethylen-Schiffbase-Komplexe	34
2.4.1 Verhalten der N-[(Alkoxy)methylen]glycinatoplatin(II)-Komplexe gegenüber Basen	35
2.4.2 Umsetzung von N-[(Ethoxy)methylen]glycinatoplatin(II) mit Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Brom	36
2.4.3 IR-Spektren	37
2.4.4 ¹ H-, ¹³ C- und ¹⁹⁵ Pt-NMR-Spektren	39
3 Umsetzung von Platin(II)- und Palladium(II)-Glycinatochelatkomplexen mit Aldehyden	40
3.1 Reaktion von Chloro(tri-n-butylphosphan)glycinatoplatin(II) <u>30</u> mit Acetaldehyd	40
3.2 Glycinato-, Sarkosinato- und Alaninato-Palladium(II)-Komplexe mit orthometalliertem Dimethylbenzylamin als zweitem Chelatliganden	41
3.3 Reaktion von Glycinato(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)palladium(II) <u>32</u> mit Aldehyden	42
3.4 IR-Spektren	43
3.5 ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektren	44

3.6	Umsetzung des Methylen-schiffbase-Komplexes <u>35</u> mit Aldehyden; Mechanismus der Akabori-Reaktion	46
3.7	Umsetzung des Methylen-Schiffbase-Komplexes <u>35</u> mit Alkylierungsmitteln	48
4	Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) mit Schiffbasen aus Glycin bzw. Glycinderivaten und Brenztraubensäure	48
4.1	Versuche zur Aktivität der α -Methylengruppe in den Schiffbase-Komplexen	53
4.2	Versuche zur Öffnung von Chelatringen in N-Pyruvyliden-Schiffbase-Komplexen	53
4.3	Nebenprodukt bei der Reaktion von Na_2PdCl_4 mit Glycinethylesterhydrochlorid und Natrium-pyruvat	54
4.4	Röntgenstruktur von trans-Dichlorobis(glycinethylester)palladium(II)	55
4.5	Spektroskopische Daten	56
5	Umsetzung von Bis(aminoacidato)platin(II)-Komplexen mit Nitrosylsalzen	60
5.1	Umsetzung der Nitrosylkomplexe mit Methyl-iodid, Halogenen und Halogeniden	65
6	Infrarotspektren von cis- und trans-Bis(glycinato)platin(II)	69
7	Goldverbindungen von Aminosäuren und Aminosäurederivaten	72
7.1	Leitfähigkeitsmessungen	77
7.2	Ionophorese	77
7.3	Selektive Fällung des Anions	77

	Seite
7.4 ESCA-Spektren	78
7.5 NMR-Spektren	79
7.6 IR-Spektren	80
7.7 Röntgenstruktur von <u>68</u>	81
7.8 Reaktion von Glycinethylesterhydrochlorid und Natriumpyruvat mit Au_2Cl_6	83
7.9 Reaktion von Histidinmethylesterdihydro- chlorid mit Au_2Cl_6	84
7.10 Vergleich der Aminosäure- und Aminosäure- esterhydrotetrachloroaurate mit den Reaktions- produkten aus Aminosäuren, Au_2Cl_6 und Thionylchlorid	85
7.10.1 Die Aminogruppe	85
7.10.2 Die Carboxylgruppe	85
7.11 Umsetzung von Au_2Cl_6 mit Alaninethylester	88
7.12 Reaktion von $\text{NEt}_4[\text{AuCl}_4]$ mit Cysteinesterhydro- chloriden	88
8 Sulfonamidokomplexe von Platin(II) und Palladium(II)	90
8.1 Komplexe mit cyclischen Sulfonamiden	90
8.1.1 Das 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2- dioxid-Anion als Komplexligand	91
8.1.2 Komplexe von 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin- 4(3K)-on-2,2-dioxid mit Platin(II) und Palladium(II)	92
8.2 Komplexe mit Sulfadiazin, einem offenkettigen Sulfonamid	98
8.2.1 Umsetzung von Silbersulfadiazin mit Di- μ - chloro-dichlorobis(tri-n-butylphosphan) palladium(II) und - platin(II)	99

	Seite
Experimenteller Teil	103
1 Vorbemerkungen	103
1.1 Arbeitsmethodik	103
1.2 Meßgeräte	103
1.3 Ausgangsverbindungen	104
2 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.1	104
3 Umsetzung aus Abschnitt 2.2	109
4 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.3	110
5 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.4	111
6 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 3	113
7 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 4	115
8 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 5	118
9 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 5.1	118
10 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 6	120
11 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 7	121
12 Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 8	123
Literaturverzeichnis	126
Zusammenfassung	135

V o r w o r t

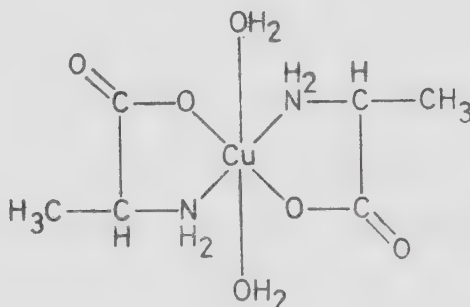
An vielen enzymatischen Reaktionen im lebenden Organismus sind Metallionen beteiligt. Bis heute sind einige hundert Biokatalysatoren mit siebzehn Metallen, darunter auch Übergangsmetalle, als funktionelle Bestandteile bekannt. Die anorganische Biochemie ¹⁻³⁾ versucht, möglichst einfache Modelle für kompliziert ablaufende biologische Reaktionen zu finden. Um die Wirkungsweise peptidhaltiger Metall-Enzyme zu untersuchen, muß vorher die Beziehung zwischen dem Proteinbestandteil des Enzyms und dem Metallion genau bekannt sein. Von ausschlaggebender Bedeutung ist eine Veränderung der Konformation und der Reaktivität des Peptids durch Koordination an ein Metallion. Die Bindung der Proteinliganden an das Metall erfolgt über die funktionellen Gruppen der Aminosäuren. Bewährte Modelle für Metalloenzyme sind deshalb die auch in der Natur vorkommenden Übergangsmetallkomplexe mit Aminosäuren, Peptiden und Proteinen als Liganden ⁴⁻⁷⁾. Ziel dieser Arbeit ist es, die veränderte Reaktivität von Aminosäuren und einfachen Peptiden in Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen. Es werden organische Reaktionen an allen drei funktionellen Gruppen, dem Stickstoffatom, der α -Methylengruppe von Glycin und der Carbonsäurefunktionen durchgeführt.



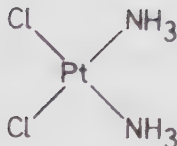
Allgemeiner Teil

1. Einleitung und Literaturübersicht

Seit der Isolierung des ersten Aminosäurekomplexes $\text{Cu}(\text{ala O})_2$ 1 von Strecker ⁸⁾ im Jahre 1850 haben Komplexe mit Aminosäuren und Peptiden als biologisch relevante Liganden starke Beachtung gefunden.



Eine Vielzahl von Aminosäurekomplexen mit nahezu allen Übergangsmetallen wurde synthetisiert. Platinkomplexe wurden von Volshtein ⁹⁾ eingehend untersucht. Doch lange Zeit konzentrierte sich das Interesse der anorganischen Biochemie auf das Spurenelement Kupfer. Kobaltkomplexe wurden wegen ihrer oktaedrischen Ligandenanordnung und der daraus resultierenden möglichen Chiralität hauptsächlich zu stereochemischen Untersuchungen herangezogen ¹⁰⁻¹³⁾. Nach der Entdeckung der cytostatischen Wirkung von cis-Dichlorodiamminplatin(II) 2 im Jahre 1969 durch Rosenberg ^{14,15)} gewannen auch "unbiologische" Metalle wie Platin, Palladium und Gold an Bedeutung.

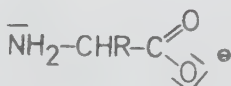


2

Die Wirkungsweise von 2 beruht auf der Komplexierung eines DNS-Stranges durch Platin. Bei Anwesenheit von zwei cis-ständigen Chloratomen als gut austretende Liganden werden diese durch zwei Guanin-Nucleobasen verdrängt. Die dadurch gebildete Platin-Brücke (intrastrand-crosslinking) hindert die DNS an der Reduplikation ^{16,17}). Ein großer Nachteil ist die hohe Toxizität von 2. Durch Verwendung von Aminosäurederivaten als Carrier-Liganden anstelle von NH_3 wird versucht, bei gleichzeitiger Erhöhung der Membran-Permeabilität die Toxizität der cis-Dichloroplatinverbindungen zu senken ^{18,19}).

1.1. Aminosäureanionen als Liganden

Die Anionen von Aminosäuren 3 besitzen zwei zur Koordination an Metallionen befähigte



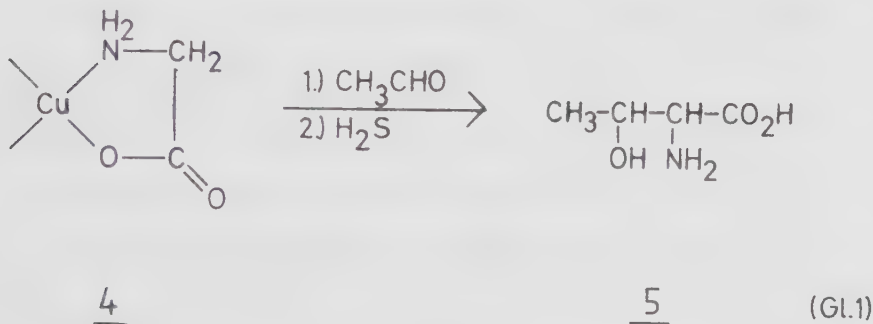
3

Gruppen, die Amino- und die Carboxylatgruppe. Aminosäuren können demnach einzähnig über N oder O an das Metall oder zweizähnig als Chelatligand über N und O gebunden werden. In seltenen Fällen ist die Carboxylatgruppe allein als Brücke zwischen zwei Metallatomen oder als zweizähniger Chelatligand anzutreffen ¹⁾.

1.2. Die Akabori-Reaktion

Bei Chelatkomplexen vom Typ 1 wird sowohl das Stickstoffatom der Aminogruppe als auch das Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion vor elektrophilem Angriff geschützt. Gleichzeitig wird durch polarisierende Effekte die Acidität der α -Methylenprotonen gesteigert ^{20,21)}, so daß am α -Kohlenstoffatom der Aminosäure chemische Reaktionen möglich werden. H/D-Austausch ²⁰⁾ und Racemisierung ^{22,23)} werden beobachtet. Freie Aminosäuren besitzen im allgemeinen keine reaktive α -Methylen-
gruppe ²⁴⁾. Die Acidifizierung der α -ständigen Protonen durch die benachbarte Carbonylgruppe allein reicht offenbar nicht aus, erst Koordination an das Metallatom liefert den gewünschten Effekt. Die elektronenziehende Wirkung eines Metallzentralatoms auf den Aminosäurechelatrings wurde bereits 1954 von Metzler und Snell ²⁵⁾ entdeckt. Sie untersuchten die katalytische Spaltung von β -Hydroxyaminosäuren in Glycin und Aldehyd mit Pyridoxal und Metallionen als Katalysator. Auch die Reversibilität dieser Reaktion wurde erkannt. Zwei Jahre später verwendete Akabori ^{26,27)} diese Reaktion für die Synthese höherer Aminosäuren. Ihm gelang es erstmals, durch

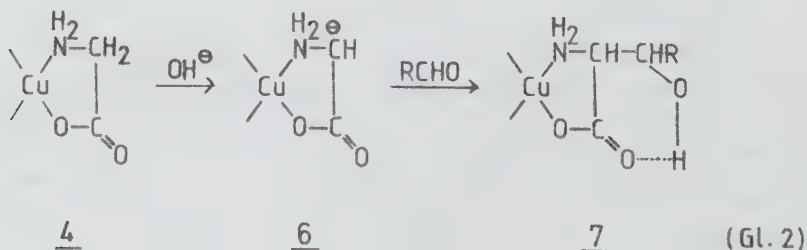
Umsetzung von $\text{Cu}(\text{glyO})_2$ 4 mit Acetaldehyd in guter Ausbeute diastereomeres, racemisches Threonin 5 darzustellen (Gl. 1). Die Akabori - Reaktion ähnelt sehr stark einer Knoevenagel - Kondensation:



Wenig später wurde diese Methode verallgemeinert. Bei der Umsetzung von $\text{Cu}(\text{glyO})_2$ mit Aldehyden in wäßriger alkalischer Lösung entstehen β -Hydroxy- α -aminosäuren, die alle noch ein α -ständiges Wasserstoffatom besitzen ²⁸⁻³²). Verwendet man als Aldehydkomponente aber Formaldehyd, so erfolgt bei hoher Kupferionenkonzentration auch Substitution des zweiten α -Wasserstoffatoms, man gelangt zu α -(Hydroxymethyl)serin ³³). Ganz analog erhält man durch Variation der Aminosäure (z.B. Alanin) bei der Reaktion mit Formaldehyd α -alkylierte Serine ³³). Es ist nicht unbedingt erforderlich, als Carbonylkomponente Aldehyde einzusetzen. Addition des Carbonylkohlenstoffs an die Aminosäure wurde auch bei Ketonen ³¹) (Aceton) und α -Ketocarbonsäuren ³⁴⁻³⁶) (Brenztraubensäure) gefunden. Bei der Reaktion von Aceton mit $\text{Cu}(\text{glyO})_2$ 4 entsteht β -Hydroxyvalin, der Einsatz von

Brenztraubensäure liefert β -Hydroxy- β -methy lasparaginsäure. Durch alle oben geschilderten, dem Prinzip der Aldoladdition analogen Umsetzungen erhält man in einfacher Weise eine Reihe wichtiger β -Hydroxy- α -aminosäuren, zum Teil mit hervorragenden Ausbeuten. Die Akabori-Reaktion hat sogar technische Anwendung gefunden ³⁷⁾. Threonin und andere β -Hydroxyamino-säuren werden heute auf diesem Weg industriell produziert. Bemerkenswert ist, daß die Aldolreaktion stets auf der Stufe der Hydroxyverbindung 7 stehen bleibt. Bei keinem Beispiel erfolgt, wie bei der herkömmlichen Knoevenagel-Kondensation zu erwarten wäre, die Abspaltung eines Wassermoleküls unter Ausbildung einer Dehydroamino-säure. Ein möglicher Grund hierfür ist die zu geringe Acidität des am α -Kohlenstoff verbliebenen Wasserstoffatoms. Ferner kann sich die Hydroxyverbindung 7 durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung stabilisieren. Der dabei ausgebildete Sechsring ist thermodynamisch günstig.

Zunächst wurde für die Akabori-Reaktion ein einfacher, über das Carbanion des koordinierten Glycinats 6 führender Mechanismus angenommen ^{38,39)} (Gl. 2).

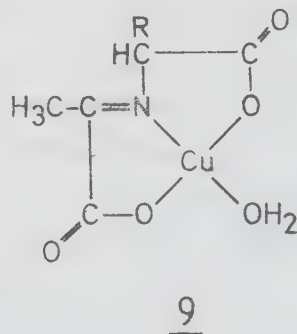
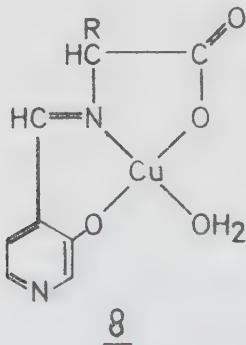


Die formulierten Zwischenstufen wurden infolge der gewählten Aufarbeitung (Fällung des Kupfers mit H_2S) nicht isoliert. Neuere Arbeiten weisen jedoch darauf hin, daß primär die Aminogruppe des Glycinats angegriffen wird und erst im zweiten Schritt das Carbanion gebildet wird⁴⁰⁻⁴⁴). So konnten bei der Reaktion von Aldehyden mit Kupfer(II)-glycinat Oxazolidin-Komplexe isoliert werden. Bis(glycinato)zink(II) reagiert mit Formaldehyd in Abwesenheit von Base ausschließlich an der Aminogruppe⁴⁵). Die Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glycinat})]^{2+}$ mit Formaldehyd liefert dagegen neben einem Makrocyclus den entsprechenden α -(Hydroxymethyl)serinato-Komplex⁴⁶); die Aminogruppe bleibt hier ebenso wie bei der Vilsmeier-Haack-Reaktion von $[\text{Co}(\text{tren})(\text{glycinat})]^{2+}$, die zu einem Dehydroamino-säure-Liganden führt⁴⁷), offenbar unbeteiligt.

1.3 Schiffbase-Komplexe

Infolge des erforderlichen großen Aldehydüberschusses (5-10 equiv.) und der stark alkalischen Bedingungen ($\text{pH} = 10$) werden der Akabori-Reaktion jedoch rasch Grenzen auferlegt. Sie ist auf Aldehyde beschränkt, die unter diesen Bedingungen weder isomerisieren oder polymerisieren noch Disproportionierungsreaktionen nach Cannizzaro eingehen. Diese Schwierigkeiten konnten durch Verwendung von Aminosäure-Schiffbase-Komplexen umgangen werden. In diesen Komplexen wird die α -Methylengruppe der Aminosäure zusätzlich durch den Elektronenzug einer benachbarten C-N Doppelbindung aktiviert. Aldolreaktionen am α -Kohlenstoffatom laufen deshalb schon in schwächer alkalischem Milieu ($\text{pH} = 8$) und mit geringerem Aldehydüber-

schuß (3 equiv.) ⁴⁸⁻⁵⁰ ab. Sogar empfindliche Aldehyde, z.B. Zucker können verwendet werden ^{51,52}). Im Gegensatz zum nicht aktivierten Aminosäurechelatkomples sind bei Schiffbase-Komplexen sogar Alkylierungen ⁵³) am α -Kohlenstoffatom möglich. Gleichzeitig wird durch die Schiffbase-Gruppe N-Alkylierung verhindert. Bekannt sind Schiffbase-Komplexe mit Pyridoxal (Vitamin B₆) ⁵⁴) 8, Salicylaldehyd ⁵⁵), Brenztraubensäure ⁵⁶) 9 und Glyoxalsäure ⁵⁷) als schiffbasebildende Carbonylverbindung.

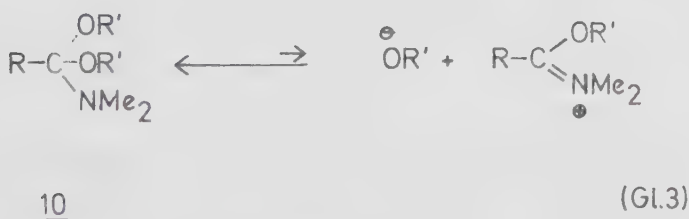


Schiffbasen mit α -Aminosäuren als Amin-Komponente werden durch Koordination an das Metall stabilisiert ⁵⁸). In freiem Zustand sind sie bis auf wenige Ausnahmen ^{59,60}) nicht beständig ⁶¹). Reaktionen an N-Pyridoxylidenamino-säurekomplexen 8 veranschaulichen die katalytische Wirkung von Pyridoxal (Vitamin B₆) im lebenden Organismus. Dieses ist als Coenzym für Transaminierungsreaktionen zwischen α -Keto- und α -Aminosäuren verantwortlich ^{62,63}).

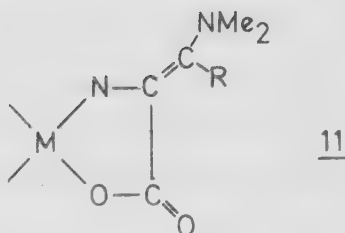
2. Reaktionen von Aminosäurekomplexen mit Amidacetalen

2.1 Umsetzung von Glycinato- und Alaninato-Chelatkomplexen von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit Amidacetalen: N-Dimethylaminomethylen-Schiffbase-Komplexe

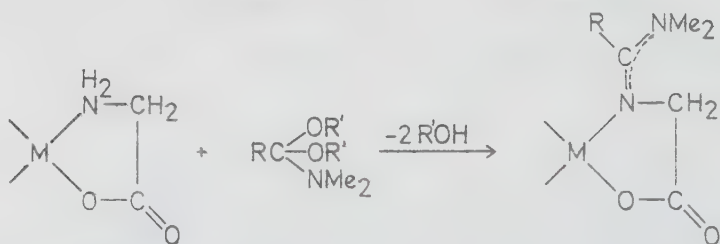
Da die Reaktivität der Glycinato-Komplexe stark vom Metallion und vom Elektrophil abhängt, erschien es sinnvoll, das Verhalten von Platin(II)-, Palladium(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexen gegenüber Amidacetalen zu untersuchen. Aminosäurekomplexe von Platin sind aufgrund der Stabilität der Pt-N-Bindung besonders für Reaktionen am Aminosäure-Liganden geeignet. Amidacetale 10 besitzen gegenüber Aldehyden den Vorzug größerer Reaktivität. Gleichzeitig erübrigt sich die Zugabe von Base, da Amidacetale stets im Gleichgewicht mit Alkoholat-Ionen stehen. (Gl. 3)



Die Reaktion mit Amidacetalen könnte unter Schutz der Aminogruppe einen einfachen Zugang zu Dehydroaminosäuren 11 ermöglichen.



Bei allen untersuchten Komplexen $M(\text{glyO})_2$ ($M=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pt}$), $\text{Pt}(\text{alaO})_2$, $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{ClM}(\text{glyO})$ ($M=\text{Pd}, \text{Pt}$), Glycinato(N,N -dimethylbenzylamin-2- C,N)palladium(II) sowie $\text{K}[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{glyO})]$ erfolgt der elektrophile Angriff des Amidacetals nicht am α -Kohlenstoffatom des koordinierten Glycins, sondern am Stickstoffatom. Anstelle von Dehydroamino-säure-Komplexen entstehen die Schiffbase-Komplexe 12 - 17 (Gl. 4) ⁶⁴).

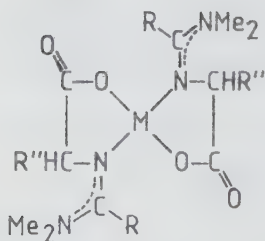


$M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ni}$;

$R = \text{H}, \text{Ph}$

$R' = \text{Me}, \text{Et}$

(Gl. 4)



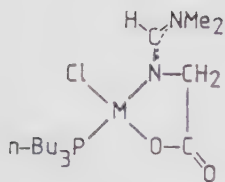
12: $M=\text{Cu}$; $R, R''=\text{H}$

13: $M=\text{Ni}$; $R, R''=\text{H} (\cdot 2\text{H}_2\text{O})$

14a: $M=\text{Pt}$; $R, R''=\text{H}$

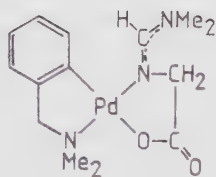
14b: $M=\text{Pt}$; $R=\text{Ph}, R''=\text{H}$

14c: $M=\text{Pt}$; $R=\text{H}, R''=\text{Me} (\cdot \text{DMF})$

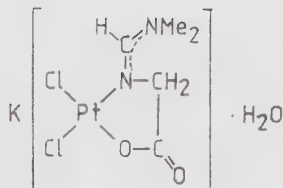


15a: M = Pt

15b: M = Pd

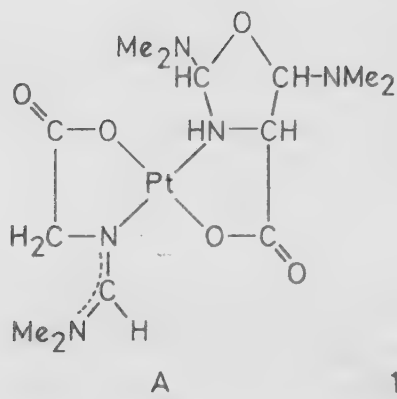


16

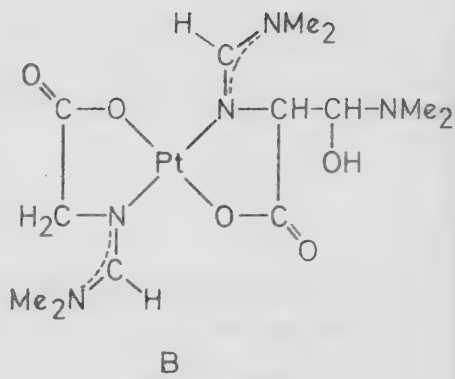


17

Verbindungen 12 und 13 sind stark hygroskopisch. Die Schiffbase-Komplexe 12 - 16 lösen sich gegenüber den Glycinato-Komplexen wesentlich besser in organischen Solventien. Wohl wegen der Schwerlöslichkeit von trans-Bis(glycinato)platin(II) wurden mit dieser Verbindung bisher keine Reaktionen am Chelat-Liganden beschrieben. Durch Einführung von zwei Schiffbase-Gruppen in 14a wird die Verbindung leichter löslich. Bricht man die Reaktion von Pt(glycinat)₂ mit HC(OMe)₂NMe₂ in DMF nach 9 h ab, so wird der Bis(Schiffbase)-Komplex 14a als Hauptprodukt erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 3 d erhält man dagegen die gelbe Verbindung 18 der Zusammensetzung C₁₃H₂₅N₅O₅Pt. 18 liegt nach der osmometrischen Molmassenbestimmung monomer vor. Bei der gegebenen Zusammensetzung erscheinen zwei Strukturen sinnvoll, wobei offenbar an der α-CH₂-Gruppe des Glycins mit dem Lösungsmittel DMF eine Aldoladdition erfolgte. Die erste (A) enthält, wie bei der Reaktion von Cu(glyO)₂ mit Acetaldehyd gefunden ⁴⁰⁾, einen Oxazolidinring. Bei der Struktur B ist der Ring zum Oxazolidin nicht geschlossen.



18



18 zeigt im IR-Spektrum keine N-H-, dagegen eine intensive O-H-Bande bei 3440 cm^{-1} und ist daher als Komplex mit einem 3-(Dimethylamino)serinato-Liganden zu formulieren. Bemerkenswert erscheint, daß nur die α -Methylengruppe eines Glycinat-Liganden angegriffen wird.

2.1.1 IR-Spektren (Tab. 1)

In den IR-Spektren der Schiffbase-Komplexe 12 - 17 fehlen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen die breiten Absorptionen der NH-Valenzschwingungen bei 3100 und 3200 cm^{-1} sowie der NH-Deformationsschwingung bei 1580 cm^{-1} . Wie bei Vinamidiniumsalzen ist die Bande der C-N-Bindung wenig überhalb von 1600 cm^{-1} zu erwarten. Sie wird meist von den intensiven Carbonylabsorptionen verdeckt. Die neu auftretende Bande bei 1400 cm^{-1} wird ebenfalls dem Strukturelement $\text{N}=\text{C}=\text{NMe}_2$ zugeordnet. Weitere charakteristische IR-Absorptionen sind in Tab. 1 aufgeführt.

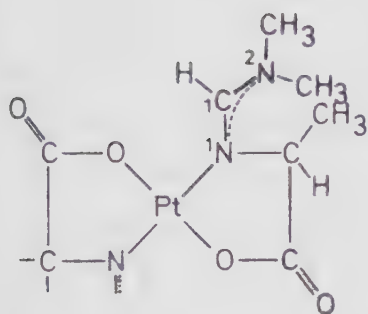
Tab. 1. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 12 - 18 (fest in KBr)

Verbindung	$\nu(\text{C=O})$ $\nu(\text{C=N})$	(N=C=NMe_2)	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-Cl})$	Sonstige
<u>12</u>	1642ss	1384s	1335s		
<u>13</u>	1648ss	1394s	1300s		3400s (OH)
<u>14a</u>	1640ss	1392s	1330s		
<u>14b</u>	1647ss	1394s	1335s		
<u>14c</u>	1650ss	1409m	1319ss		
<u>15a</u>	1668ss, 1650ss	1400m	1335s	330m	
<u>15b</u>	1645ss	1396m	1335s	315w	
<u>16</u>	1654ss, 1630ss 1616ss	1404s	1346s		
<u>17</u>	1646ss		1358ss	335m, 315m	3592s (OH) 3440s (OH)
<u>18</u>	1650ss	1400s	1330s		3440ss (OH) 1100ss (C-O)

2.1.2 ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2)

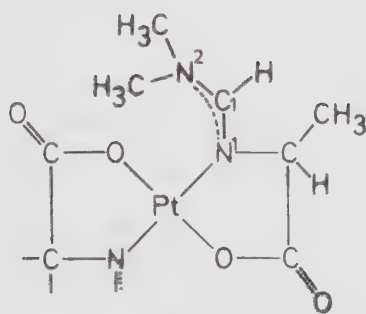
Die ^1H -NMR-Signale der Verbindungen werden durch Vergleich mit den Ausgangsverbindungen und mit Literaturangaben zugeordnet ⁶⁵⁾. Die Signale der $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen in 14a, 14c, 15a und 17 sind von ^{195}Pt -Seitenbanden umgeben, ebenso die Signale der Azomethinprotonen. 14a und 14c liegen als Gemisch von cis- und trans-Isomeren (bezogen auf die Azomethingruppen) vor. Dies läßt sich bei 14a aus dem Auftreten von zwei scharfen Singulettts mit unterschiedlicher Intensität für die Protonen der Dimethylaminogruppen schließen. Für 14c läßt sich die Existenz von cis- und trans-Isomeren durch die ^1H -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen nachweisen (Abb. 1).

Verbindung 14c wurde im Temperaturbereich von -50°C bis $+35^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 vermessen. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ist minimal und kann daher vernachlässigt werden. Bei -50°C sind zwei Signale für die Azomethinprotonen bei 7,16 und 6,99 ppm zu sehen. Das Dublett bei 3,23 ppm und das Singulett bei 3,04 ppm werden den Dimethylaminogruppen zugeordnet. Für die Methylgruppe des Alanins treten zwei Dubletts bei 1,75 und 1,49 ppm auf. Mit steigender Temperatur werden die Peaks des Dimethylaminodubletts breiter und fallen schließlich bei $+30^\circ\text{C}$ zu einem einzigen breiten Signal zusammen. Alle anderen Signale bleiben scharf. Verbindung 14c ist offenbar ein Gemisch aus den beiden Isomeren A und B bezüglich der Bindung $\text{N}^1\text{-C}^1$.



A

14c



B

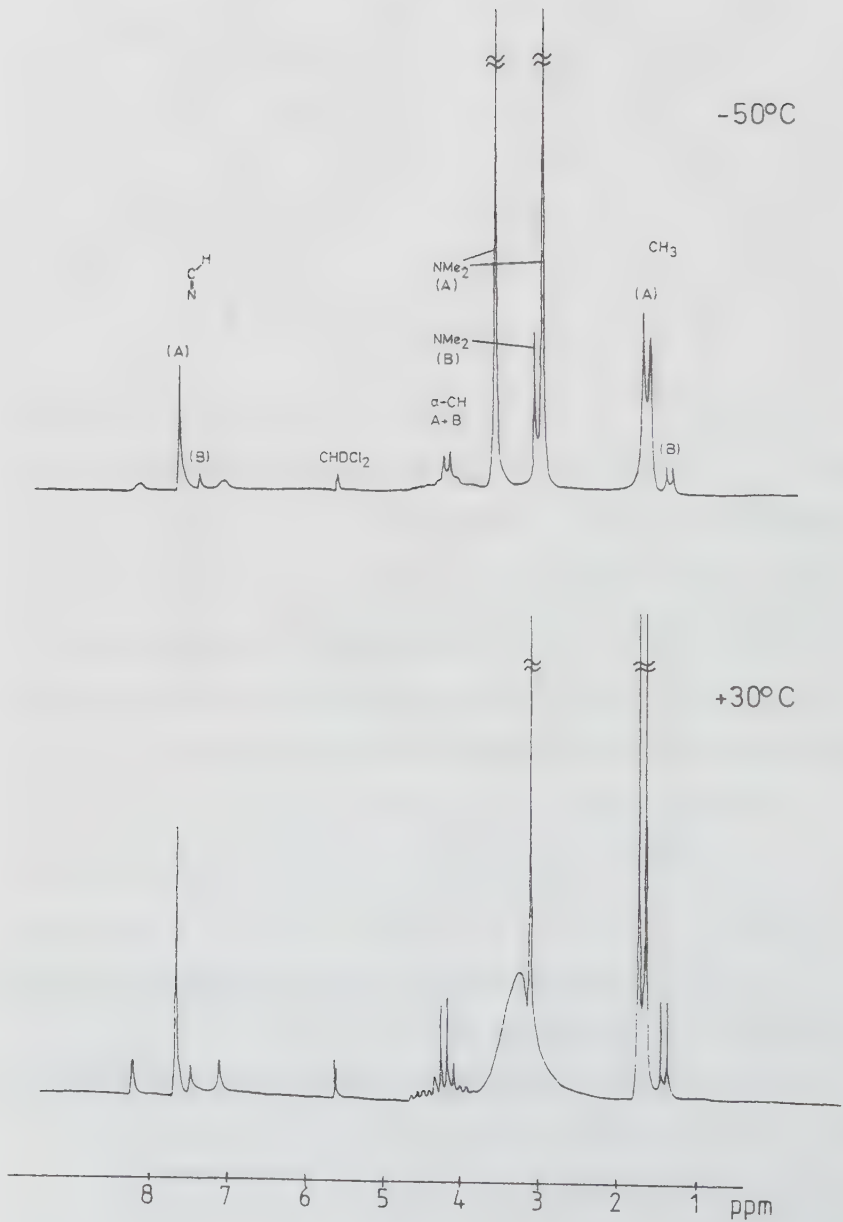
Bei dem Isomeren A ist die Rotation um die C¹-N²-Achse sterisch gehindert und deshalb bei tiefen Temperaturen eingefroren. Dementsprechend sind für die beiden Methylgruppen an N² zwei Signale zu sehen. Überhalb von 30°C ist die thermische Energie zur Überwindung der Rotationsbarriere groß genug. Die Rotation um die C¹-N²-Bindung wird rasch gegenüber der NMR-Zeitskala und die beiden Methylsignale fallen zusammen (Koaleszenz). Für die Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ ergibt sich gemäß

$$\Delta G^\ddagger = T \cdot 1,914 \cdot 10^{-2} \left[9,972 + \log \frac{T}{\Delta \nu} \right]$$

ein Betrag von 62,4 kJ/mol ⁶⁶⁾ (T = Koaleszenztemperatur in K, $\Delta \nu$ = Signaltrennung in Hz).

Beim Isomeren B kann die Dimethylaminogruppe sterisch ungehindert um die C¹-N²-Achse rotieren. Die Rotation ist bei -50°C schon voll angeregt und die beiden Methylgruppen sind als ein scharfer Peak zu sehen. Im untersuchten Temperaturbereich ist

Abb. 1 ^1H -NMR-Spektren von 14c



Rotation um die C^1-N^1 -Achse nicht zu beobachten. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren A und B folgt aus den integralen Intensitäten der Signale und beträgt ungefähr 8/1. Wie bei 14a und 14c kann auch bei 18 cis-trans-Isomerie an jeder der beiden Schiffbase-Gruppen auftreten. Zusätzlich besitzt 18 zwei Chiralitätszentren, so daß Diastereomere auftreten können. Erwartungsgemäß zeigt das ^1H -NMR-Spektrum jeweils mehrere Signale im Bereich der Azomethin-, der α -Methylen- und der Dimethylamino-Protonen; eine genaue Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

12 und 13 liefern wegen dem paramagnetischen Kupfer(II)- und Nickel(II)-Ion keine Signale. Verbindung 14b ist in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich. Bei 16 treten für die α -CH₂- und die Benzylprotonen jeweils zwei Dubletts auf. Die Protonen sind offenbar diastereotop, d.h. das Molekül ist nicht völlig planar.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten von 14a,c, 15a,b, 16, 17 und von
(n-Bu₃P)MCl(glyO) (M = Pd,Pt)
(δ -Werte mit TMS als internem Standard)

Verbindung	N=CH	$\alpha\text{-CH}_n$	N(CH ₃) ₂	sonstige	Lösungs- mittel
<u>14a</u>	7,18m	4,40m	3,11s 3,12s		CDCl ₃
<u>14c,A</u> (-50°C)	7,18s	4,07q	3,27d	CH ₃ (ala): 1,75d	CD ₂ Cl ₂
<u>14c,B</u>	6,99s	4,09q	3,08s	" : 1,60d	CD ₂ Cl ₂
(n-Bu ₃ P)PtCl(glyO)		3,52s		n-Bu ₃ P : 0,98t; 1,37-1,95m	CD ₃ OD
(n-Bu ₃ P)PdCl(glyO)		3,49s		" : 0,99t; 1,36-1,98m	CD ₃ OD
<u>15a</u>	7,54d ($^4J_{\text{P-H}}=3,7\text{Hz}$)	4,45s	3,11s	" : 0,94t; 1,34-1,94m	CDCl ₃
<u>15b</u>	7,25d ($^4J_{\text{P-H}}=3,7\text{Hz}$)	4,43s	3,07s	" : 0,95t; 1,34-1,95m	CDCl ₃
<u>16</u>	7,22s	4,20d 3,45d	2,67-3,20m	Phenyl: 6,68-7,01m Ph-CH ₂ : 4,69d;3,85d	CDCl ₃
<u>17</u>	7,37s	4,80s	3,26s		D ₂ O ^{a)}

a) δ -Werte bezogen auf D₂O

2.1.3 ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 3) von 15a und der Ausgangsverbindung weisen entsprechend der natürlichen Häufigkeit von ^{195}Pt (33%) ein Singulett und ein Dublett auf.

Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten (δ -Werte mit H_3PO_4 als externem Standard)

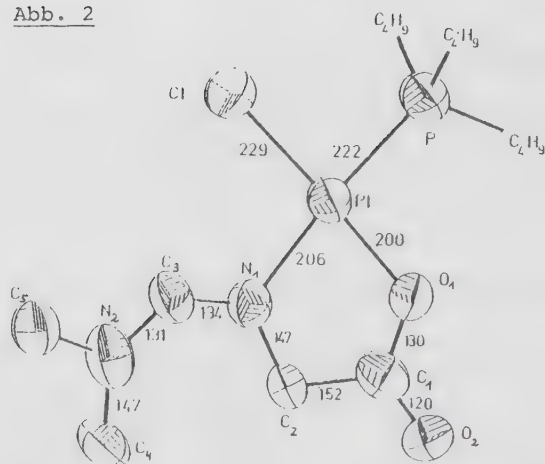
Verbindung	$\delta \text{ P}$ (ppm)	$J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ (Hz)	Lösungsmittel
(n-Bu ₃ P)PtCl(glyO)	-3.04	3597	(CD ₃) ₂ CO
(n-Bu ₃ P)PdCl(glyO)	15.33		(CD ₃) ₂ CO
<u>15a</u>	-2.62	3493	CDCl ₃
<u>15b</u>	25.07		CDCl ₃

2.1.4 Röntgenstruktur von 15a ⁶⁷⁾ (Abb. 2)

Kristalle von 15a wurden durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus Ether erhalten.

Die π -Elektronen der N₁-C₃-Schiffbase-Gruppe sind über das Strukturelement N₁-C₃-N₂ delokalisiert. Beiden C-N-Bindungen kommt eine Bindungsordnung von etwa 1.5 zu. Dies folgt aus der Gleichheit der Bindungsabstände N₁-C₃ (134 pm) und C₃-N₂ (131 pm); sie sind gegenüber einer N-C-Einfachbindung (147 pm) deutlich verkürzt ⁶⁸⁾. Der Glycinat-Chelatring ist weitgehend planar gebaut. Der größere Abstand der Pt-N₁- gegenüber der Pt-N₁-Bindung kann auf den stärkeren trans-Einfluß des Phosphan-Liganden zurückgeführt werden. Die übrigen Abstände (Pt-Cl, Pt-P sowie im Glycinat) und Winkel entsprechen der Erwartung.

Abb. 2



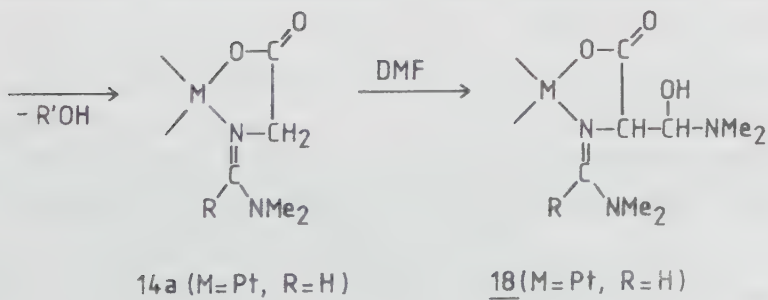
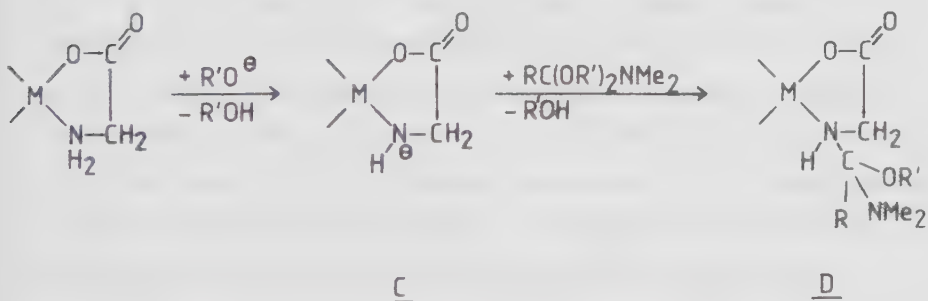
Tab. 4. Wichtige Abstände und Winkel in 15a

Bindungsabstände in pm		Winkel in Grad	
Pt - P	221.6 (4)	P - Pt - Cl	89.4 (1)
Pt - O ₁	200.0 (8)	P - Pt - O ₁	93.5 (2)
Pt - Cl	228.9 (4)	Cl - Pt - N ₁	96.9 (3)
Pt - N ₁	206.1 (9)	N ₁ - Pt - O ₁	80.4 (3)
O ₁ - C ₁	130 (1)	Pt - O ₁ - C ₁	118.5 (8)
O ₂ - C ₁	120 (2)	O ₁ - C ₁ - O ₂	123 (1)
C ₁ - C ₂	152 (2)	O ₁ - C ₁ - C ₂	116 (1)
C ₂ - N ₁	147 (1)	O ₂ - C ₁ - C ₂	121 (1)
N ₁ - C ₃	134 (1)	C ₁ - C ₂ - N ₁	110 (1)
C ₃ - N ₂	131 (2)	Pt - N ₁ - C ₂	113.1 (7)
N ₂ - C ₄	147 (2)	Pt - N ₁ - C ₃	122.8 (8)
N ₂ - C ₅	147 (2)	C ₂ - N ₁ - C ₃	124.2 (9)
		N ₁ - C ₃ - N ₂	132 (1)
		C ₃ - N ₂ - C ₄	117 (1)
		C ₃ - N ₂ - C ₅	129 (1)
		C ₄ - N ₂ - C ₅	114 (1)

Die Werte sind aus den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen gemittelt.

2.1.5 Reaktionsmechanismus

Durch die Koordination an ein Metallatom sollte die NH_2 -Gruppe des Glycins vor elektrophilem Angriff geschützt sein. Für die dennoch erfolgende Reaktion mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom des Amidacetals wird nachstehender Mechanismus vorgeschlagen (Gl. 5). Amidacetale reagieren alkalisch, sie stehen mit Alkoholat-Ionen im Gleichgewicht. Diese Base vermag aus der NH_2 -Gruppe ein Proton zu abstrahieren. Intermediär entsteht das Amid-Anion C, welches jetzt dem elektrophilen Angriff des Amidacetals zugänglich ist. Nach Ausbildung einer C-N-Einfachbindung (D) wird noch ein Molekül Alkohol abgespalten; es entsteht der Schiffbase-Komplex.



(Gl. 5)

Metallkoordinierte primäre Amine können durch Basen am Stickstoffatom deprotoniert werden ⁶⁹⁾. Zu C analoge Nickel-Komplexe mit N-deprotonierten Glycinat-Liganden wurden in Substanz isoliert. Unter drastischen Bedingungen gelang im System Kaliumamid/flüssiges Ammoniak die Darstellung von $\text{KNi}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)$ und $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2)_2$ aus $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ ⁷⁰⁾. Die Schiffbase-Gruppe bewirkt eine zusätzliche Aktivierung. Erst jetzt ist die α -Methylengruppe zur Reaktion mit Elektrophilen befähigt. Im alkalischen Medium wird von 14a ein Proton abstrahiert, das entstandene Carbanion reagiert mit dem Lösungsmittel DMF zu 18.

Die Glycinato-Chelatkomplexe zeigten mit Orthoestern (z.B. $\text{HC}(\text{OMe})_3$) keine Reaktion. Bei Sarkosinato-Komplexen ist die Amino-Gruppe vor Kondensation mit Amidacetalen geschützt. Damit steht einzig die α -Methylengruppe für einen elektrophilen Angriff zur Verfügung. Auch bei Zusatz von Kalium-tert-butylat wurde jedoch keine Reaktion mit Amidacetalen beobachtet. Die Verwendung von N,N-Dimethylformamid-chlorid als Elektrophil führte zur Zersetzung der Chloro(tri-n-butylphosphan)glycinato- und -sarkosinato-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II). Als Produkte konnten Di- μ -chloro-dichlorobis(tri-n-butylphosphan)platin(II) und -palladium(II) isoliert werden.

2.1.6 ¹⁵N-NMR-Spektrum von 15a

Bei Platinkomplexen, die sowohl einen Amin- als auch einen Phosphanliganden enthalten, kann man anhand der Kopplungskonstante $^2J(^{15}\text{N}-^{31}\text{P})$ unterscheiden, ob diese Liganden cis- oder trans-zueinander angeordnet sind. Nach Untersuchungen von Pregosin

und Venanzi ^{71,72)} sowie Carty ⁷³⁾ ist die ^{15}N - ^{31}P -Kopplungs-konstante bei cis-ständigen Liganden kleiner als 10 Hz, während sie bei trans-Anordnung des P- und N-Donors in der Größenordnung von 50 Hz liegt.

Bei der Ausgangsverbindung $(\text{n-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$ von 15a beträgt sie weit weniger als 10 Hz ⁷⁴⁾. Dies spricht für cis-Stellung des Tri-n-butylphosphanliganden zur Aminogruppe des Glycins. Bei der Darstellung der Verbindung aus dem chloroverbrückten Komplex $(\text{n-Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ und Kaliumglycinat wird der primäre Angriff der Aminosäure durch den starken trans-Effekt des Phosphanliganden gelenkt. Früher wurde vermutet, daß zuerst die Aminogruppe des Glycinats am Platin angreift ⁷⁵⁾. Daraus würde sich aber eine P-Pt-N-trans-Struktur ergeben. Die gefundene cis-Anordnung ⁷⁴⁾ steht im Einklang mit dem in jüngster Zeit bewiesenen Primärangriff eines Glycinat-Sauerstoffatoms ⁷⁶⁾. Bei 15a beträgt die Kopplungskonstante $^2J(^{15}\text{N}-^{31}\text{P}) = 52,5 \text{ Hz}$. Dies stimmt mit der durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen trans-Stellung des Tri-n-butylphosphanliganden zur Aminogruppe gut überein. Im Verlauf der Reaktion von $(\text{n-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$ mit Amidacetalen muß eine Isomerisierung von cis nach trans stattgefunden haben. Die sterisch anspruchsvolle Schiffbase bevorzugt offenbar die wegen geringerer Wechselwirkung mit dem Tributylphosphanliganden thermodynamisch stabilere trans-Konfiguration.

Tab. 5. ^{15}N -NMR-Daten von 15a in CDCl_3 relativ zu NH_4NO_3
in Wasser als externem Standard

<u>15a</u>	-240,1 ppm, (d).	$^2J(^{15}\text{N}-^{31}\text{P}) = 52,5 \text{ Hz}$
------------	------------------	--

2.1.7 ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 6)

Die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen entsprechen der Erwartung. Bei 15a,b und den Ausgangsverbindungen ist das Signal der Carbonylgruppe und der α -Methylengruppe durch Kopplung mit ^{31}P in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen bei der Carbonylgruppe ($^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$) etwa 4,5 Hz und bei der α -Methylengruppe ($^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$) ungefähr 2 Hz. Die Signale der Carbonyl-, der Azomethin und der α -Methylengruppe von 14c,15a, $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$ und 17 sind von ^{195}Pt -Satelliten umgeben.

Tab. 6. Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten (ppm) von 14c, $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$, 15a, 15b, 16 und 17 bezogen auf das Lösungsmittel als internem Standard

Verbindung	C=O	C=N	$\alpha\text{-CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Lösungsmittel
<u>14c</u>	187,2	171,6	70,3	39,2	$\text{d}_6\text{-DMSO}$
$(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$	181,3		46,7		$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>15a</u>	184,3	154,1	52,2	41,6	CDCl_3
<u>15b</u>	182,6	154,0	54,3	41,4	CDCl_3
<u>16</u>	177,0	x)	x)	40,2	CDCl_3
<u>17</u>	190,2	156,7	55,6	42,5	D_2O xx)

x) Genaue Zuordnung nicht möglich.

xx) Als Referenz wurde 1 Tropfen CD_3OD zugegeben.

2.1.8 ^{195}Pt -NMR-Spektren (Tab. 7)

Für ^{195}Pt -NMR-Spektren gibt es nur wenig Vergleichsdaten ⁷⁷⁾.

In der Literatur sind bisher noch keine Angaben über Platin-aminosäure-Komplexe veröffentlicht.

Das ^{195}Pt -Signal von $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$ in ein Dublett aufgespalten ($^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P}) = 3613 \text{ Hz}$).

Von 15a wurde eine mit ^{15}N angereicherte Probe (95% ^{15}N) vermessen. Das Spektrum zeigt erwartungsgemäß 4 Linien, die Kopplungskonstanten $^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P})$ und $^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{15}\text{N})$ betragen 3498 und 233 Hz. Die $^{195}\text{Pt}\text{-}^{15}\text{N}$ -Kopplungskonstante ist direkt proportional zum s-Charakter der bindenden Orbitale ⁷⁴⁾. Anhand der Pt-N-Kopplungskonstanten kann unterschieden werden, ob sich trans zur Aminogruppe der Chloro- oder der Tri-n-butylphosphanligand befindet. Wegen des größeren trans-Einflusses des Phosphans im Vergleich zum Chlor wird bei Verbindungen, die trans zum Amin- einen Phosphanliganden enthalten eine kleinere Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{15}\text{N})$ gefunden. Bei trans-Komplexen liegt die Kopplungskonstante zwischen 100 und 220 Hz, während sie bei den entsprechenden cis-Verbindungen größer als 300 Hz ist ^{71,74,78-80)}. Der bei 15a gefundene Wert von 233 Hz steht im Einklang mit der formulierten N-Pt-P trans-Struktur.

Allgemein fällt auf, daß die chemische Verschiebung der Platinatome stark von der Art der Liganden abhängt. Die Signale sind wegen des Quadrupolmoments des benachbarten ^{14}N -Kerns relativ breit. Typisch ist eine Halbhöhenbreite von 500 Hz. Wesentlich schärfere Signale (Halbhöhenbreite 25 Hz) erhält man für die mit ^{15}N angereicherte Verbindung 15a.

Tab. 7. ^{195}Pt -NMR-Daten (ppm) von 14c, $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$, 15a (95% ^{15}N), $\text{K}[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{glyO})]$ und 17

Verbindung	^{195}Pt	$^1\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P})$	$^1\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{15}\text{N})$	Lösungs- mittel
<u>14c</u>	3238,3s			$\text{d}_6\text{-DMSO}$
$(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtCl}(\text{glyO})$	1053,9d	3613 Hz		$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>15a</u>	1351,9	3498 Hz	233,4 Hz	CDCl_3
$\text{K}[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{glyO})]$	2938,8s			D_2O
<u>17</u>	3027,7s			D_2O

Chemische Verschiebungen bezogen auf $^{\Xi}\text{Pt} = 19,175228 \text{ MHz}$

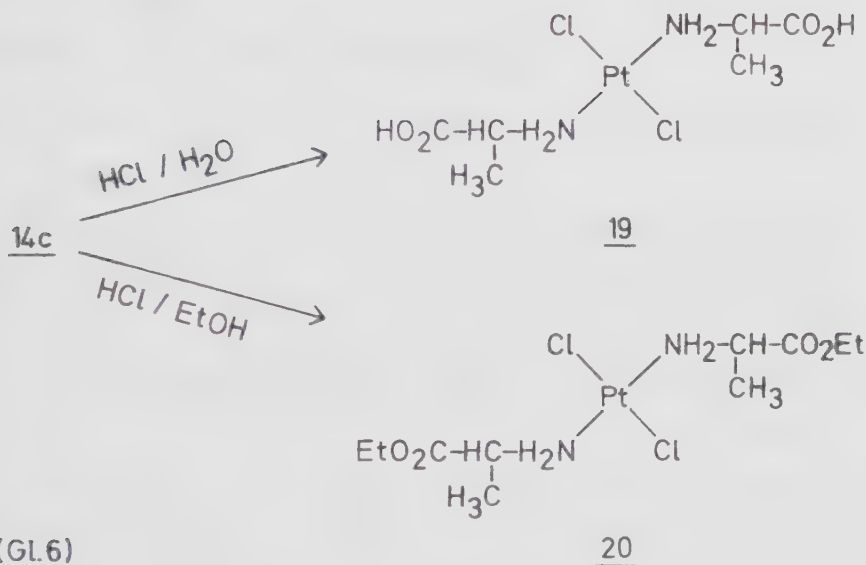
2.1.9 Verhalten der Aminosäurechelate-Schiffbase-Komplexe gegenüber Säuren und Basen

Im alkalischen Milieu wird die Schiffbase-Gruppe aller untersuchten Platin- und Palladium-Komplexe bereits unter milden Bedingungen unter Bildung der Aminosäurechelate-Komplexe hydrolysiert. 17 zersetzt sich im alkalischen Medium unter Abscheidung von elementarem Platin. H/D-Austauschreaktionen an der α -Methylengruppe werden nicht beobachtet.

Bei der Reaktion mit Säuren muß zwischen Platin(II)- und Palladium(II)-Verbindungen unterschieden werden. Dies sei am Beispiel des Platinkomplexes 14c und des Palladiumkomplexes 16 aufgezeigt.

Der Platin(II)-Komplex 14c reagiert mit HCl unter Hydrolyse der Schiffbase-Gruppe und Öffnung des Chelatrings. Addition von HCl führt zum N-koordinierten, offenkettigen Aminosäurekomplex 19 (Gl. 6). Führt man die Reaktion in absolutem Ethanol

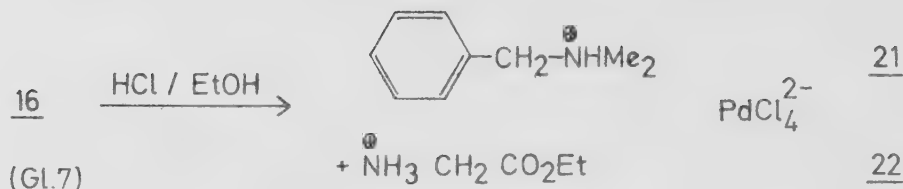
als Lösungsmittel durch, so wird der entsprechende Ethylester-Komplex 20 erhalten (Gl. 6).



(Gl. 6)

19 und 20 werden IR-spektroskopisch identifiziert. Diese Methode zur Öffnung von Aminosäurechelatrinen wurde zum erstenmal von Wallin ⁸¹⁾ verwendet.

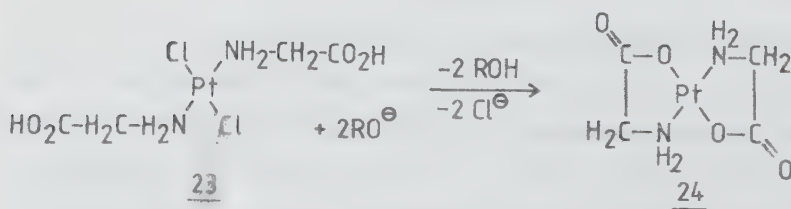
Bei der Palladiumverbindung 16 können die offenkettigen Aminosäure- und Aminosäureesterverbindungen nicht abgefangen werden. Vielmehr endet die Reaktion bei den Ammoniumsalzen der beiden Liganden mit PdCl_4^{2-} als Anion. Die Aminosäure und der Benzylaminligand bleiben nicht koordiniert, sondern werden abgespalten (Gl. 7).



Dimethylbenzylammonium-tetrachloropalladat 21 und Glyciniumethyl-ester-tetrachloropalladat 22 können durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden.

2.2 Reaktion von trans-Dichlorobis(glycin)platin(II) mit Amidacetalen

Trans-Dichlorobis(glycin)platin(II) 23 reagiert mit N,N-Dimethylformamid dimethylacetal bei Raumtemperatur spontan zu trans-Bis(glycinato)platin(II) 24 (Gl. 8). Die nach (Gl. 3) mit Amidacetalen im Gleichgewicht befindlichen Alkoholationen spalten aus 23 unter Ringschluß der Glycinatoliganden zwei Mol HCl ab.



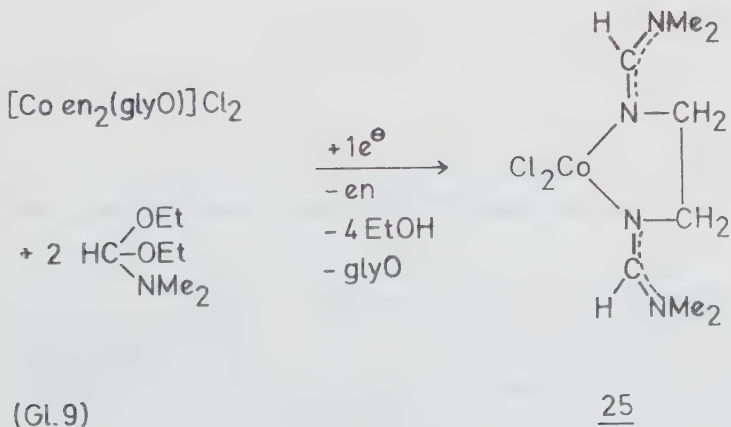
(Gl.8)

Diese Ringschlußreaktion durch Einwirkung von Base ist wohl-
bekannt und wird als Weg zur Darstellung von Aminosäurebis-
chelatkomplexen häufig beschritten ⁹⁾.

Erst bei erhöhter Temperatur reagiert 24 mit Amidacetalen wie
unter 2.1 beschrieben weiter.

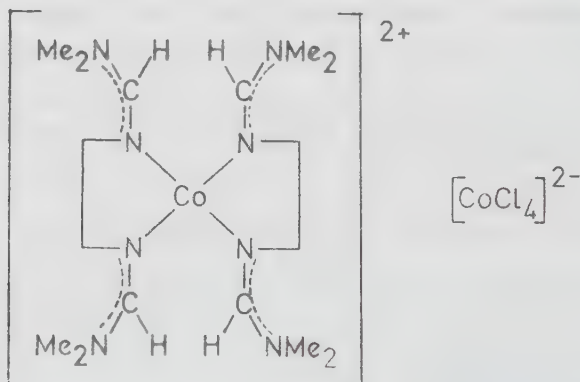
2.3 Reaktion von Bis(ethylendiamin)glycinatokobalt(III)dichlorid mit N,N-Dimethylformamidacetal

Um die Reaktivität positiv geladener Glycinatokomplexe gegen-
über Amidacetalen zu untersuchen wird $\text{Co}[\text{en}_2(\text{glyO})]\text{Cl}_2$ mit
N,N-Dimethylformamiddiethylacetal umgesetzt. Als Reaktions-
produkt erhält man Dichloro{bis-N-[(dimethylamino)methylen]
ethylendiamin}kobalt(II) 25 (Gl. 9).



Bei dieser Reaktion wird Co(III) von überschüssigem Amidacetal (10 äquiv.) zu Co(II) reduziert. Der Glycinatligand sowie ein Molekül Ethylendiamin werden abgespalten. Bereits die leuchtend dunkelblaue Farbe des Reaktionsprodukts ist ein Hinweis auf einen tetraedrischen Kobalt(II)-Komplex.

Verbindung 25 zeigt keine Leitfähigkeit in DMSO. Die mögliche ionische Struktur



kann somit ausgeschlossen werden. Ein einfacherer Weg zur Darstellung von 25 ist die direkte Umsetzung von Dichloroethylendiaminkobalt(II) mit Amidacetalen. Da Co(en)Cl₂ als Reinstanz schwierig zugänglich ist ⁸²⁾, wird die Synthese am besten als Eintopfreaktion am wasserfreiem CoCl₂, Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamidacetal durchgeführt.

2.3.1 IR-Spektrum von 25 (Tab. 8)

Verbindung 25 besitzt im Gegensatz zu den Aminosäureschiffbase-Komplexen keine Carbonylgruppe. Die Banden bei 1635 und 1701 cm^{-1} können daher eindeutig den C-N-Eineinhalbfachbindungen zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei Banden beruht möglicherweise auf dem unterschiedlichen Charakter der N(Aminosäure)-C(Azomethin)- und der C(Azomethin)-NMe₂-Bindung. Die Aufspaltung könnte aber auch auf eine Kopplung der beiden Schiffbasegruppen über Kobalt hinweg zurückzuführen sein. Die bei den Aminosäurekomplexen diskutierte Bande der Schiffbase-Gruppe bei 1400 cm^{-1} tritt im Spektrum von 25 ebenfalls auf.

2.3.2 ¹H-NMR-Spektrum

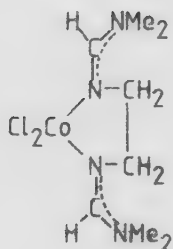
Das ¹H-NMR-Spektrum von 25 zeigt wegen des paramagnetischen Kobalt(II)-Ions neben den stark verbreiterten Lösungsmittelpeaks keine Signale.

2.3.3 Verhalten von 25 gegenüber NO und O₂

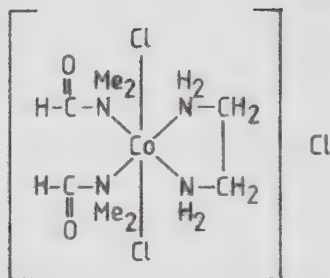
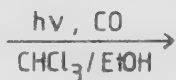
Quadratisch planare Schiffbasekomplexe von Kobalt(II) mit Salicylaldehyd und Aminen können NO und O₂ absorbieren⁸³⁾. Vermutlich aufgrund der tetraedrischen Ligandenanordnung ist aber 25 gegenüber NO und O₂ inert.

2.3.4 Photochemische Reaktion von 25 mit CO, Ethanol und Chloroform

Bestrahlt man 25 in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Ethanol unter CO-Atmosphäre mit UV-Licht, so erhält man Dichloro(ethyldiamin)bis-N,N-dimethylformamidkobalt(III)chlorid 26 als hellblauen Niederschlag (Gl. 10).



25



26

(Gl.10)

Verbindung 26 läßt sich durch thermische Reaktion von 25 mit $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ in CO-Atmosphäre sowie photochemisch in Abwesenheit von CO nicht darstellen. Vermutlich wird CO im Zuge der Reaktion in die C(Azomethin)-NMe₂-Bindung eingeschoben, die Schiffbase hydrolysiert und daraus abgespaltenes DMF koordiniert an Kobalt.

Die Oxidation von Kobalt(II) zu Kobalt(III) könnte durch Chlorradikale, die bei der Bestrahlung von CHCl_3 entstehen, erfolgen.

Im IR-Spektrum von 26 (Tab. 8) sind die charakteristischen Banden für koordinierte NH₂-Gruppen bei 3230 und 3170 cm⁻¹ zu sehen. Die Carbonylbande (Amid I) bei 1701 cm⁻¹ ist im Vergleich zu freiem DMF um 30 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Dies deutet auf die in Übergangsmetallkomplexen ungewöhnliche Koordination von DMF durch das Amidstickstoffatom

hin. Bei Komplexen mit O-koordiniertem DMF wird eine Verringerung der Carbonylfrequenz um 40-85 cm^{-1} beobachtet ⁸⁴⁾.

Tab. 8. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) von
25 und 26 (fest in KBr)

Verbindung	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$
<u>25</u>			1701s, 1660sh, 1635ss, 1402m(?)
<u>26</u>	3230s 3170s	1701ss	

Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung 25 weist das ^1H -NMR-Spektrum von 26 (Tab. 9) scharfe Signale auf. Dies wird als Indiz dafür gewertet, daß das Kobaltion die Oxidationsstufe +3 besitzt und diamagnetisch ist. Bei Zugabe von freiem DMF zur Probe erscheinen im Spektrum zwei zusätzliche Signale für die beiden Methylgruppen des freien Dimethylformamids. Verbindung 26 kann ohne Verlust von DMF aus methanolischer Lösung mit Ether gefällt werden. Aus diesen Beobachtungen geht eindeutig hervor, daß DMF in 26 komplex gebunden und nicht frei im Kristall eingeschlossen ist.

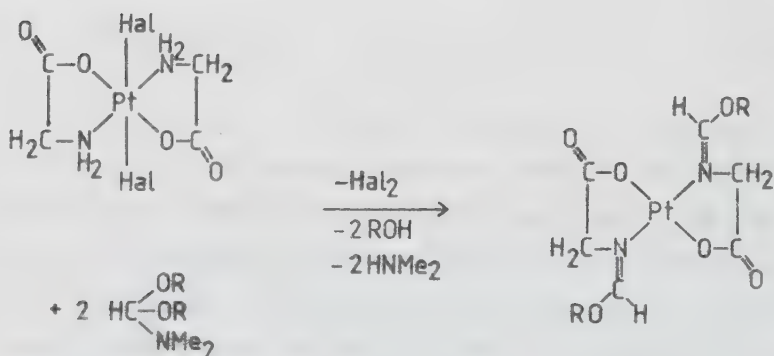
Tab. 9. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (ppm) von 26

<u>26</u>	CH	CH_2	CH_3	NH_2
^1H	8,06s	3,66s	3,29s; 3,12s	7,21 (breit)
^{13}C	157,0	46,9	43,0; 36,1	

In d_4 -Methanol, Lösungsmittel als interner Standard.

2.4 Umsetzung von Glycinato- und Alaninato-Chelatkomplexen von Platin(IV) mit Amidacetalen: N-Alkoxymethylen-Schiff-base-Komplexe

Die Umsetzung der Glycinatoplatin(IV)-Komplexe $\text{Hal}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Amidacetalen führt zu den $\{N-[(\text{Alkoxy})\text{-methylenglycinato}]\text{platin(II)-Schiffbasekomplexen}$ 27 und 28 (Gl. 11).



$\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$

(Gl.11)

27: $\text{R} = \text{Me}$

28: $\text{R} = \text{Et}$

Ebenso wie Kobalt(III) wird Platin(IV) von Amidacetalen reduziert. Die Reaktion der Amidacetale mit der Aminogruppe des Glycinatliganden weist jedoch bei Platin(IV)-Verbindungen eine

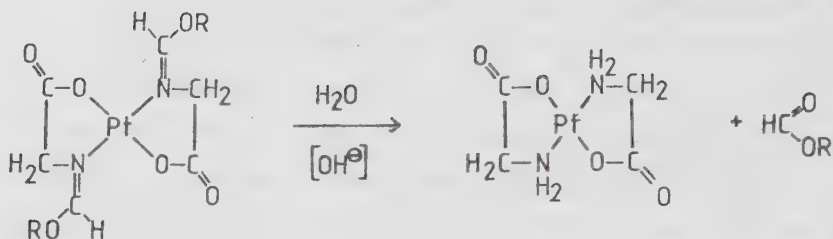
Besonderheit auf: Bei der Kondensation wird pro Molekül Amidacetal ein Molekül Amin und ein Molekül Alkohol abgespalten und nicht, wie bisher gefunden, zwei Moleküle Alkohol. Anstelle einer Dimethylaminomethylengruppe enthält die gebildete Schiffbase eine Alkoxymethylengruppe.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Halogen abhängig. Sie sinkt in der Reihenfolge $I > Br > Cl$ stark ab. Für $Hal = I$ fällt das Reaktionsprodukt spontan aus DMF aus, während es mit $Hal = Cl$ erst nach Tagen und nur in geringer Ausbeute isoliert werden kann. Offenbar geht die Reaktion umso rascher, je leichter die reduktive Eliminierung des Halogens erfolgt. Die Bindung zwischen dem weichen Iodid- und dem vergleichsweise harten $Pt(IV)$ -Ion ist unter den Halogenidliganden die schwächste. Iod wird demzufolge am leichtesten abgespalten. Verwendet man für diese Reaktion Amidacetale mit größeren Alkylresten (z.B. $R = n\text{-Bu}$ oder allyl), so werden wegen der erhöhten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln dunkle Öle erhalten, die sich auch chromatographisch nicht reinigen lassen.

Bis(alaninato)dibromoplatin(IV) zersetzt sich sofort bei Zugabe von Amidacetalen unter Abscheidung von elementarem Platin.

2.4.1 Verhalten der N-[[Alkoxy(methylen)glycinato]platin(II)-Komplexe gegenüber Basen

Bei Zugabe von Base zu einer wäßrigen Lösung von 27 oder 28 wird die Schiffbase-Gruppe bereits unter milden Bedingungen hydrolysiert (Gl. 12).



27: R = Me

28: R = Et

24

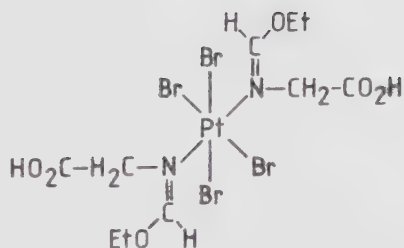
(Gl.12)

Bis(glycinato)platin(II) 24 fällt als weißer Niederschlag aus. Im ^1H -NMR-Spektrum wird kein H/D-Austausch an der α -Methylen-Gruppe beobachtet.

2.4.2 Umsetzung von N-[(Ethoxy)methylen]glycinatoplatin(II) mit Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Brom

Im Gegensatz zu den N,N-Dimethylaminomethylen-Schiffbase-Komplexen werden die Schiffbase-Gruppen der N-[(Alkoxy)methylen]glycinatoplatin(II)-Komplexe durch wäßrige Mineralsäuren (HBr) nicht hydrolysiert. 28 reagiert mit HBr in wäßriger Lösung unter Ringöffnung des Glycinatochelatligen. Infolge der Anwesenheit von elementarem Brom erfolgt zusätzlich die oxidative Addition des Halogens. Als Reaktionsprodukt wird trans-Tetrabromobis{N-[(ethoxy)methylen]glycin}platin(IV) 29 erhalten (Gl. 13).

28



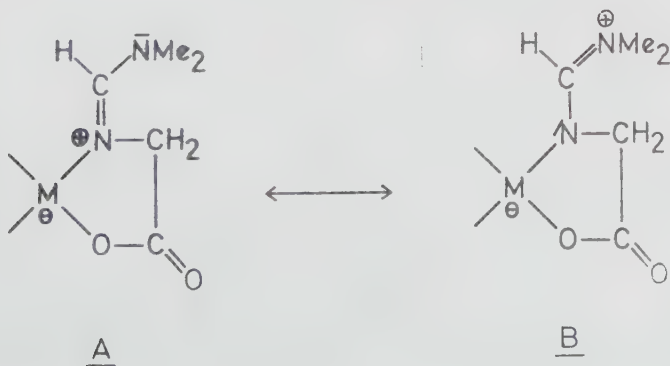
29

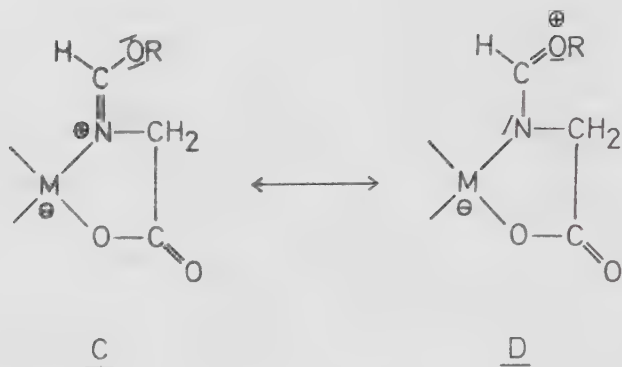
(Gl.13)

2.4.3 IR-Spektren (Tab. 10)

Die IR-Spektren der Verbindungen 27 - 29 bestätigen die formulierten Strukturen. Deutlich voneinander getrennt sind die Banden der Aminosäurecarboxyl- und der Schiffbase-Gruppe nebeneinander zu erkennen.

Die mesomere Grenzformel D ist





wegen der größeren Elektronegativität des Sauerstoffatoms ungünstiger als Formel B. Deshalb kommt der Grenzformel C ein stärkeres Gewicht als A zu. Im Vergleich zu den Schiffbase-Komplexen mit einer Dimethylaminomethylengruppe ist somit bei den Alkoxymethylen-Schiffbase-Komplexen ein erhöhter Doppelbindungscharakter der N(Aminosäure)-C(Azomethin)-Bindung zu erwarten. Diese Erwartung wird durch die IR-Spektren bestätigt. Bei den Alkoxymethylen-Schiffbase-Komplexen ist die Bande der Schiffbase-Gruppe gegenüber den Dimethylaminomethylen-schiffbasen zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Tab. 10. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1})
von 27 - 29, fest in KBr

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{OR})$	
<u>27</u>	1686ss, 1676ss	1657ss	1258ss	
<u>28</u>	1687sh, 1675ss	1658ss	1222ss	
<u>29</u>	1728ss	1640ss	1240ss	3000ss, breit (OH) 237m $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$

2.4.4 ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -NMR-Spektren

Alle Signale können eindeutig zugeordnet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von 29 ist am Auftreten von zwei Signalen für die Azomethinprotonen zu erkennen, daß cis-trans-Isomere bezüglich der Azomethingruppen auftreten. Bei 28 ist das Signal der α -Methylengruppe infolge der Kopplung mit dem Azomethinproton in ein Dublett aufgespalten ($^4J = 2,2 \text{ Hz}$).

Wie gewohnt sind die Signale des Azomethinprotons und der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe von ^{195}Pt -Satelliten umgeben. Die Kopplungskonstante $^3J(^1\text{H}\text{-}^{195}\text{Pt})$ beträgt 27 bzw. 28 Hz.

Tab. 11. ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -Daten (ppm) von 27 - 29
bezogen auf das Lösungsmittel als internem
Standard

Verbindung	Kern	CH	CH ₃	-CH ₂	OCH ₂	C=O	Lösungs- mittel
<u>27</u>	^1H	7,68s	4,22 (nicht aufgelöst)				D ₂ O
<u>28</u>	^1H	7,58t	1,43t	4,04d	4,37q		CDCl ₃
<u>29</u>	^1H	8,58s 8,28d	1,34t 1,31t	(4,83-4,19)m			d ₆ DMSO
<u>27</u>	^{13}C	168,4	27,3	48,9		182,9	D ₂ O ^{x)}
<u>28</u>	^{13}C	165,6	16,3	51,7	72,6	182,8	CDCl ₃
<u>27</u>	^{195}Pt xx)		2967,4				D ₂ O
<u>28</u>	^{195}Pt xx)		2983,1				CDCl ₃

x) Als Standard wurde CD₃OD zugegeben.

xx) Chemische Verschiebung bezogen auf $\square_{\text{Pt}} = 19,175228 \text{ MHz}$

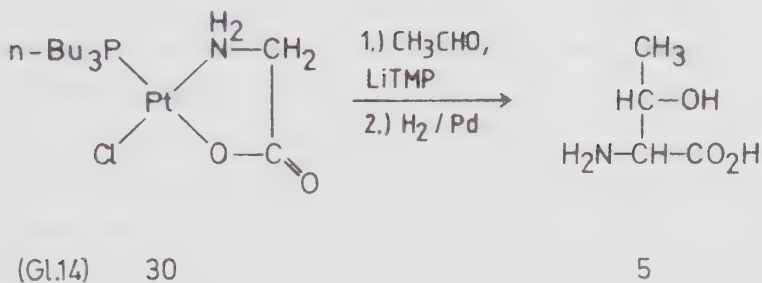
3. Umsetzung von Platin(II)- und Palladium(II)-Glycinato-chelatkomplexen mit Aldehyden

Bereits die bei der Reaktion von Glycinatochelatkomplexen mit Amidacetalen isolierten Schiffbase-Verbindungen lassen vermuten, daß Elektrophile primär an der Aminogruppe des Glycinatliganden angreifen. Es ist jedoch nicht sicher, ob das chemische Verhalten der Amidacetale ohne weiteres verallgemeinert und auf Aldehyde übertragen werden kann. Im Unterschied zum Verhalten der Aldehyde bei der Akabori-Reaktion wurde bei den oben beschriebenen Schiffbase-Komplexen nur in einem Fall Reaktion an der α -Methylengruppe beobachtet. Die geringe Reaktivität der α -CH₂-Gruppe könnte aber außer auf das chemisch unterschiedliche Verhalten beider Elektrophile auch auf den elektronenschiebenden Effekt der Dimethylaminogruppe zurückzuführen sein.

3.1 Reaktion von Chloro(tri-n-butylphosphan)glycinatoplatin(II) 30 mit Acetaldehyd

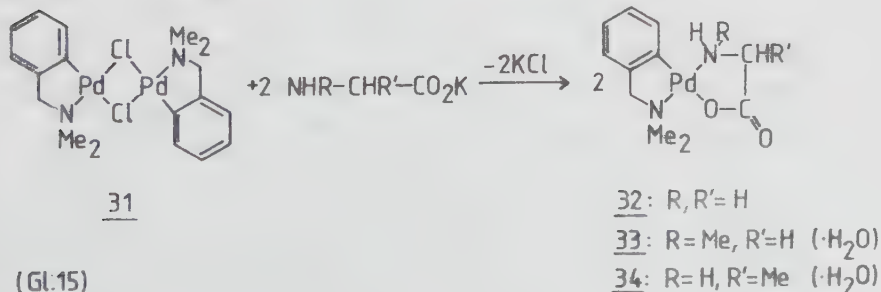
Die Umsetzung von Chloro(tri-n-butylphosphan)glycinatoplatin(II) 30 mit Acetaldehyd erfolgt im stark alkalischen Milieu (Gl. 14). Um die Zersetzungsreaktionen des Aldehyden zurückzudrängen, wird eine sterisch gehinderte Base (Lithiumtetramethylpiperidid) eingesetzt. Ein metallhaltiges Reaktionsprodukt kann jedoch nicht isoliert werden. Nach reduktiver Entfernung des Platins aus dem Komplex mittels elementarem Wasserstoff und Palladium-Aktivkohle als Katalysator wird Threonin 5 in 93% Ausbeute (bezogen auf den Gesamtaminosäuregehalt) nachgewiesen. Mangels isolierter Zwischenprodukte ist keine Aussage über den genauen

Reaktionsweg möglich.



3.2 Glycinato-, Sarkosinato- und Alaninato-Palladium(II)-Komplexe mit orthometalliertem Dimethylbenzylamin als zweitem Chelatliganden

Auf der Suche nach Glycinatochelatkomplexen, bei denen sich Zwischenprodukte der Akabori-Reaktion isolieren lassen, wurden die Palladiumaminosäurekomplexe 32 - 34 synthetisiert. Die Verbindungen sind leicht aus der Cl-verbrückten Verbindung 31 und den Kaliumsalzen der Aminosäuren zugänglich (Gl. 15). Komplexe dieses Typs mit der Diphenylphosphino-Gruppe anstelle des Aminosubstituenten der α -Aminosäure wurden schon früher erhalten ⁸⁵⁾.

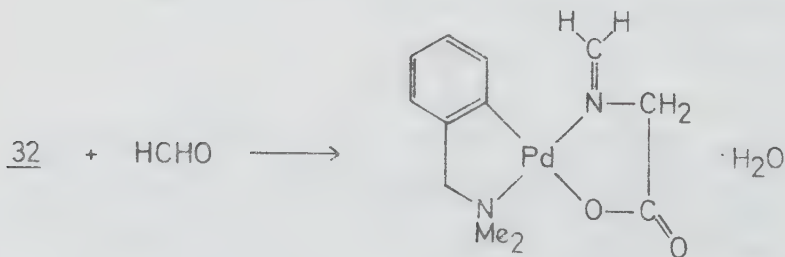


Wie bei 15a gezeigt, greift vermutlich ein Carboxylatsauerstoffatom primär am Palladium an. Der Angriff wird durch den im Vergleich zur NMe_2 -Gruppe stärkeren trans-Effekt des C(2)-Atoms gelenkt und führt zur C(2)-Pd-O-trans-Struktur der Verbindungen.

Gegenüber den Bis(aminosäure)chelatkomplexen besitzen 32 - 34 den Vorzug erhöhter Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Der im Vergleich zum Tri-n-butylphosphanliganden in 15a,b geringere trans-Einfluß des Dimethylbenzylamins sollte die Reaktivität der Aminosäure verändern.

3.3 Reaktion von Glycinato(N,N-dimethylbenzylamin -2-C,N)palladium(II) 32 mit Aldehyden

Die Umsetzung von 32 mit Aldehyden in neutraler wäßriger Lösung führt zu Schiffbase-Komplexen. Bei der Kondensation von 31 mit Formaldehyd kann der N-Methylen-Schiffbase-Komplex 35 in guter Ausbeute isoliert werden (Gl. 16).



(Gl.16)

35

Das entsprechende Kondensationsprodukt mit Acetaldehyd wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Mit der Synthese von 35 gelang es erstmals, ein bei der Akabori-Reaktion bislang nur postuliertes Zwischenprodukt nachzuweisen und zu isolieren. Die Bildung von 35 ist reversibel. Erhitzt man 35 in H_2O auf 100°C , so wird die Schiffbase-Gruppe unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen hydrolysiert.

3.4 IR-Spektren (Tab. 12)

Die Verbindungen 32 und 34 zeigen zwei $\nu(\text{NH})$ -Banden, 33 mit nur einem Proton an der Aminogruppe nur eine N-H-Absorption. Der kristallwasserhaltige Schiffbase-Komplex 35 weist in diesem Bereich nur eine breite Absorption für die Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die Carbonylbanden bei etwa 1650 cm^{-1} liegen im typischen Bereich für Aminosäurechelatekomplexe. Bei 35 wird die bei etwa 1630 cm^{-1} zu erwartende C=N -Bande von der breiten, intensiven Carbonylabsorption bei 1605 cm^{-1} überdeckt.

Tab. 12. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) von 32 - 35,
fest in KBr

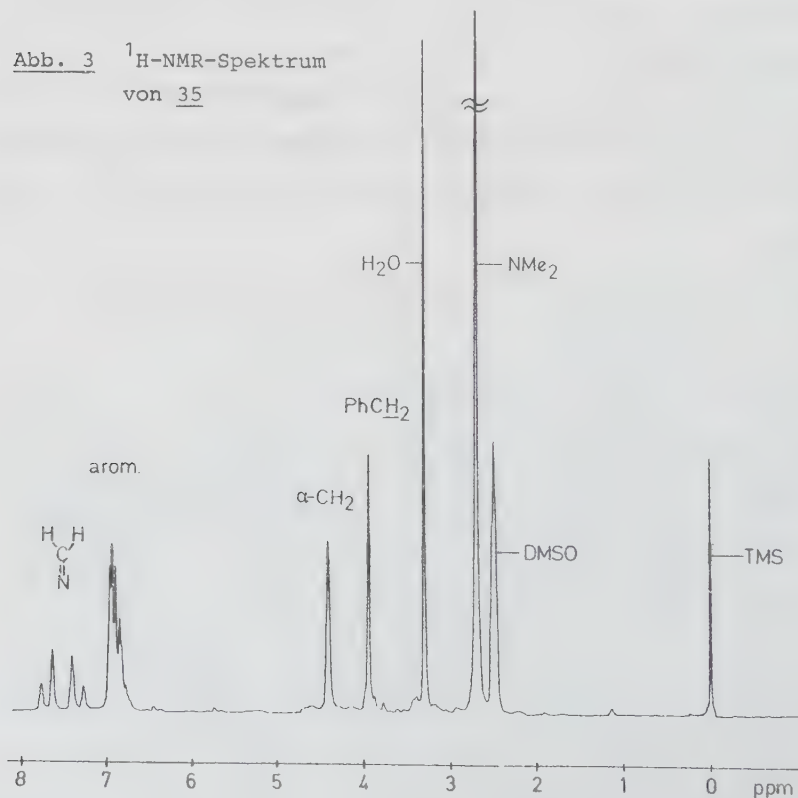
Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{NH})$	H_2O
<u>32</u>	3310s, 3046s	1639ss	1595s	
<u>33</u>	3272s	1650ss	1600sh	3510ss, 3420s 1602ss
<u>34</u>	3282s, 3213s	1625ss	1589s	2900 (breit)
<u>35</u>		1605ss		3182ss

3.5 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Beim Sarkosinkomplex 33 ist das Stickstoffatom der Aminogruppe chiral. Dadurch werden die Protonen der Benzyl-, der Dimethylamino- und der α -Methylengruppe diastereotop. Die Signale der Benzyl-, der α -Methylen- und der Methylgruppen erscheinen im gleichen Bereich und lassen sich so nicht zuordnen.

Im Alaninatokomplex sind die beiden Aminoprotonen diastereotop. Sie weisen zwei Signalgruppen bei 4,9 und 4,3 ppm auf. Das Signal der α -Methylengruppe von 35 bei 4,4 ppm ist, wie auch bei den anderen Schiffbase-Komplexen, gegenüber der Ausgangsverbindung zu tieferem Feld verschoben.

Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum
von 35



Die Kopplungen mit den Azomethinprotonen sind nicht aufgelöst. Beide Dubletts der Methinprotonen bei 7,7 und 7,4 ppm weisen infolge von Kopplung mit der α -Methylengruppe ebenfalls eine Feinstruktur auf (Abb. 3).

Im ^{13}C -Spektrum von 34 werden die Signale aller Kohlenstoffatome gefunden.

Tab. 13. ^1H -NMR-Daten (ppm) von 32 - 35.

(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Phenyl	NH	Ph-CH ₂	α -CH _n	N(CH ₃) ₂	Sonstige	Lösungsmittel
<u>32</u>	7,15m	4,79t ^x	4,01s	3,51t ^{xx}	2,83s		D ₂ O
<u>33</u>	6,93m	5,17m	(4,08-3,59)m		(2,76-2,46)m		d ₆ -DMSO
<u>34</u>	6,85m	4,90m 4,30m	3,87s	3,31m	2,71s	CH ₃ :1,31d	d ₆ -DMSO
<u>35</u>	6,95m		3,94s	4,41m	2,70s	N=CH ₂ :7,71m 7,35m	d ₆ -DMSO

^x Teilweise durch das Lösungsmittelsignal verdeckt.

^{xx} Schlecht aufgelöst.

Tab. 14. ^{13}C -NMR-Daten (ppm) von 35 bezogen auf TMS als

internem Standard

C=O	C=N	CH ₂	N(CH ₃) ₂	arom.		
173,5	164,6	71,6 68,5	51,0	148,4 125,1	147,7 124,1	131,7 121,6

3.6 Umsetzung des Methylen-Schiffbase-Komplexes 35 mit Aldehyden; Mechanismus der Akabori-Reaktion

Die Reaktion von 35 mit Formaldehyd oder Acetaldehyd wird unter milden Bedingungen (PH=9) und mit geringem Aldehydüberschuß (3 equiv.) durchgeführt. Nach kurzer Zeit entfernt man Palladium reduktiv mittels elementarem Wasserstoff und Pd-Aktivkohle. In der Mutterlauge können Serin bzw. Threonin in guter Ausbeute (69 bzw. 70%, bezogen auf den Gesamtaminosäuregehalt) nachgewiesen werden. Die prozentuale Verteilung der Aminosäuren ist aus Tab. 15 zu entnehmen.

Bei der Reaktion von 35 mit Acetaldehyd tritt neben Threonin (70%) eine geringe Menge Serin (5%) auf. Dies wird darauf zurückgeführt, daß ein Teil des Schiffbase-Komplexes 35 in wässrig-alkalischem Milieu unter Rückbildung von Formaldehyd und 32 hydrolysiert. Dadurch freigesetztes Formaldehyd reagiert mit noch unverbrauchter Schiffbase 35 zum Serin-Komplex weiter.

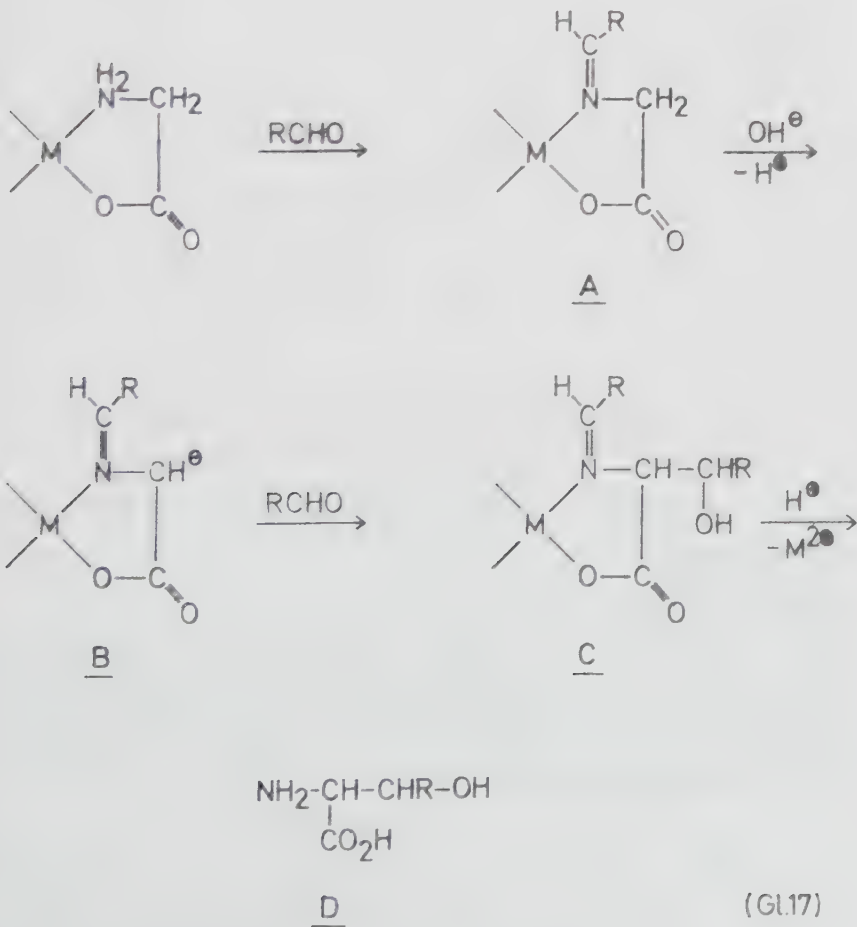
Tab. 15. Aminosäureverteilung (% , bezogen auf den Gesamtaminosäuregehalt) nach der Reaktion von 35 mit Aldehyden

Aldehyd	Glycin	Serin	Threonin
Formaldehyd	30,6	69,4	-
Acetaldehyd	25,2	4,6	70,2

Die Verteilung wurde mit einem automatischen Aminosäureanalysator (Durrum 500)* ermittelt.

* Herrn Straßhofer, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, danke ich für die Messungen.

Aus den oben geschilderten experimentellen Befunden geht eindeutig hervor, daß bei der Addition von Aldehyden an die α -Methylengruppe des Glycinatochelatskomplexes 32 als Zwischenstufe ein Schiffbase-Komplex durchlaufen wird. Damit ist folgender Mechanismus für die Akabori-Reaktion bewiesen (Gl. 17): Im ersten Reaktionsschritt kondensiert das Aldehyd mit der Aminogruppe des Glycins unter Ausbildung eines Schiffbase-Komplexes A.



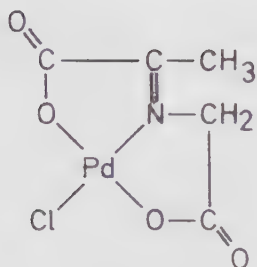
Durch den zusätzlichen Elektronenzug der Azomethingruppe wird die α -Methylengruppe soweit aktiviert, daß im schwach alkalischen das Carbanion B gebildet werden kann. Dieses greift das Aldehyd nucleophil unter Bildung einer neuen C-C-Bindung in C an. Bei der Abspaltung des Metalls aus dem Komplex wird die Azomethingruppe destabilisiert, sie hydrolysiert. Als wesentliches Reaktionsprodukt wird die β -Hydroxyaminosäure D erhalten.

3.7 Umsetzung des Methylen-Schiffbase-Komplexes 35 mit Alkylierungsmitteln

Um zu untersuchen, ob der Methylen-Schiffbase-Komplex 35 unter den Bedingungen der Akabori-Reaktion an der α -Methylengruppe auch alkyliert werden kann, wurde 35 mit Methyljodid und Benzylchlorid umgesetzt. Aber selbst unter drastischen Bedingungen sowie bei Phasentransfer-Katalyse wurde keine Umsetzung beobachtet.

4. Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) mit Schiffbasen aus Glycin bzw. Glycinderivaten und Brenztraubensäure

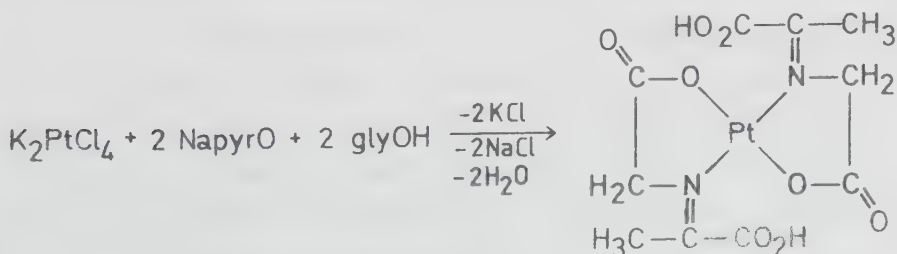
Aminosäure-Schiffbase-Komplexe von Kupfer weisen eine hohe Aktivität der α -Methylengruppe auf. Im Gegensatz dazu ist die α -CH₂-Gruppe von Bis(N-salicylidenglycinethylester)palladium(II) nicht reaktiv ⁸⁶⁾. Chloro(N-pyruvylidenglycinato)palladium(II) 36 besitzt acide α -Methylenprotonen ⁸⁷⁾. Diese werden in D₂O rasch gegen Deuterium ausgetauscht. 36 zersetzt sich in wäßriger Lösung bereits bei Raumtemperatur.



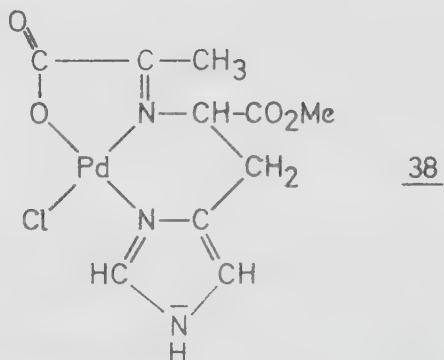
36

Wegen der größeren kinetischen und thermodynamischen Stabilität der Platinverbindungen sollte der analoge Platinkomplex zur Beobachtung von Reaktionen an der α -CH₂-Gruppe besser geeignet sein. Schiffbase-Komplexe von Platin und Brenztraubensäure und Aminosäuren oder Aminosäurederivaten wurden bislang in der Literatur noch nicht beschrieben.

Analog zur Darstellung von 36 wurde K₂PtCl₄ mit Glycin und Natriumpyruvat umgesetzt. Als Reaktionsprodukt erhält man entgegen der Erwartung Bis(N-pyruvylidenglycinato)platin(II) 37 (Gl. 18). Wegen des großen Raumbedarfs der Schiffbase-Gruppen sind die einander entsprechenden Donoratome der beiden Glycin-chelatliganden vermutlich trans zueinander angeordnet.



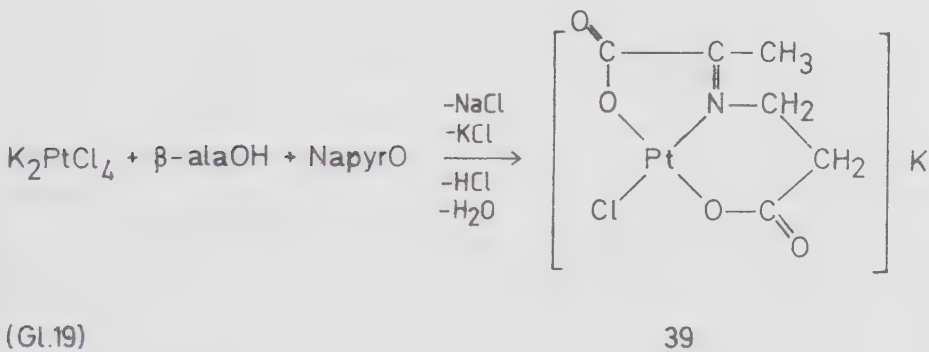
Bei der Umsetzung von Na_2PdCl_4 mit Histidinmethylesterdihydrochlorid und Natriumpyruvat wird der Schiffbase-Komplex 38 erhalten.



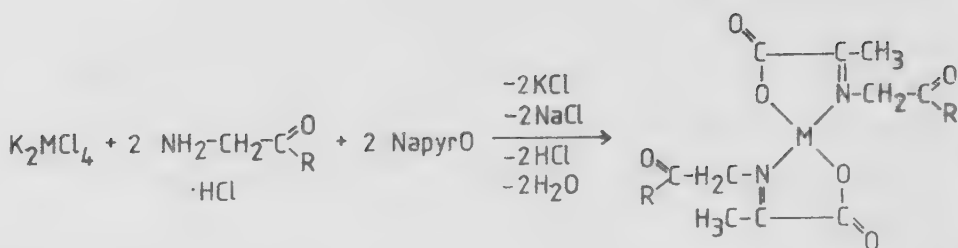
Versucht man, die zu 38 analoge Platinverbindung darzustellen, so zeigt sich im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes, daß die Carboxylatfunktion protoniert als freie CO_2H -Gruppe vorliegt. Im Gegensatz zu den Palladiumverbindungen 36 und 38 koordiniert die Carboxylgruppe nicht an Platin. Da sich die Ionenradien von Pd^{2+} und Pt^{2+} sehr ähnlich sind, kann dies nicht auf unterschiedliche Größe der Zentralatome zurückgeführt werden. Vielmehr ist die geringere Stabilität der Pt-O- im Vergleich zur Pd-O- -Bindung dafür verantwortlich. Die Pt-O- -Bindungsenergie vermag die Ringspannung der beiden kondensierten Fünfringe nicht zu kompensieren.

In Metallchelaten ist die Spannung kondensierter Ringe stark von deren Größe abhängig ⁸⁸⁾. Bereits die Erweiterung eines Chelatringes um ein Atom reicht aus, um die Pt-O- -Bindung zu

schließen. Die Kombination von kondensierten 5- und 6-Chelatringen ist sterisch günstig ⁸⁹⁾. Verwendet man β -Alanin anstelle von Glycin, so erhält man Kalium-chloro{N-(pyruvyliden) β -alaninato}palladium(II) 39 mit zwei koordinierten Carboxylgruppen (Gl. 19).



Bei Aminosäureestern ist die Carboxylgruppe nicht zur Koordination an Platin oder Palladium befähigt. Schiffbasen aus Glycinestern und Brenztraubensäure koordinieren zweizählig über das Stickstoffatom und ein Carboxylatsauerstoffatom. Andere Glycin-derivate, z.B. Glycinamid oder Peptide mit N-terminalem Glycin bilden wie die Ester über N (Aminogruppe) und O (Carboxylat) koordinierte Bischelatkomplexe (Gl. 20). Das Amidstickstoffatom wird nicht wie bei Cu-, Co- und Ni-Komplexen ⁹⁰⁾ deprotoniert und an das Metall gebunden.



40: M = Pt, R = OMe

41: M = Pt, R = OEt

42: M = Pd, R = OEt

43: M = Pt, R = OBz

44: M = Pt, R = OtBu

45: M = Pt, R = NH₂

46: M = Pt, R = NH-CH₂-CO₂H

47: M = Pt, R = NH-CH₂-CO₂Et

48: M = Pd, R = NH-CH₂-CO₂Et

(Gl.20)

Für die Bildung der Schiffbase-Komplexe wird ein typischer template-Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: Zunächst koordiniert das Aminosäurederivat über N und Pyruvat über ein Carboxylatsauerstoffatom an das Metall. Die reaktiven Gruppen werden dadurch in nächste Nachbarschaft gebracht. Nachfolgende intramolekulare Kondensation der Pyruvat- α -Carbonylgruppe mit der Aminogruppe führt zum Schiffbase-Komplex. Analoge Kondensationsreaktionen an Aminkomplexen, welche einen α -Ketocarbon-säureliganden oder einen Liganden mit freier Aldehydgruppe enthalten, wurden in der Literatur bereits beschrieben^{91,92}.

4.1 Versuche zur Aktivität der α -Methylengruppe in den Schiffbase-Komplexen

H/D-Austauschexperimente an Verbindung 37 zeigen, daß die Protonen der Methylgruppe rascher gegen Deuterium ersetzt werden als die α -Methylenprotonen. Bei den Esterverbindungen 40, 41, 43 und 44 werden sowohl die α -CH₂- als auch die Methylprotonen rasch ausgetauscht. Die Komplexe färben sich bei Zugabe von Base intensiv rot. Dieser Vorgang ist reversibel und beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines mesomeriestabilisierten Carbanions aus der Methylgruppe. Die Palladiumverbindungen 42 und 48 zersetzen sich in Gegenwart von Alkali unter Abscheidung von kolloidalem Metall.

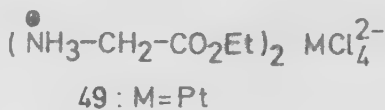
Ersatz der Methylgruppe durch höhere Alkylgruppen sollte die Aktivität der Pyruvatprotonen gegenüber den α -Methylenprotonen zurückdrängen. Zur Einführung einer Ethylgruppe wird Natrium- β -oxobutyrat anstelle von Natriumpyruvat verwendet. Bei dieser Umsetzung kann ebenso wie bei der Reaktion von K₂PtCl₄ mit Alaninesterhydrochlorid und Natriumpyruvat - wohl aus sterischen Gründen - kein Schiffbase-Komplex erhalten werden.

Um den stärkeren Elektronenzug von Metallen mit höherer Oxidationsstufe zu nützen, wurde versucht, ausgehend von K₂PtCl₆ die zu 41 analoge Platin(IV)-Verbindung darzustellen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird Platin(IV) zu Platin(II) reduziert und 41 fällt als alleiniges Produkt an.

4.2 Versuche zur Öffnung von Chelatringen in Pyruvyliden-Schiffbase-Komplexen

Die Öffnung der Chelatringe in 39, 41 und 42 wird nach der bei

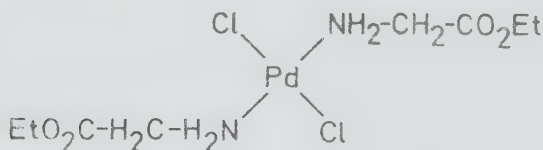
Platinamino-säure-Komplexen bewährten Methode von Wallin ⁸¹⁾ versucht. In allen drei Fällen werden Ammoniumsalze von Tetrachloroplatinat(II)- und -palladat(II) erhalten.



Glyciniummethylester-tetrachloroplatinat(II) 49 wird in Substanz isoliert und anhand einer Blindprobe (Verrühren von GlyOEt·HCl mit K_2PtCl_4 in Ethanol) identifiziert. Die Hydrolyse der C-N-Doppelbindung war zu erwarten. Als Besonderheit fällt auf, daß auch die Pt-N-Bindung unter diesen Reaktionsbedingungen gespalten wird. Bei Palladiumamino-säureverbindungen hingegen wurde dies schon in Kapitel 2.1.9 beobachtet.

4.3 Nebenprodukt bei der Reaktion von Na_2PdCl_4 mit Glycinethylesterhydrochlorid und Natriumpyruvat

Bei der Darstellung von 41 wird trans-Dichlorobis(glycinethylester)palladium(II) 50 als

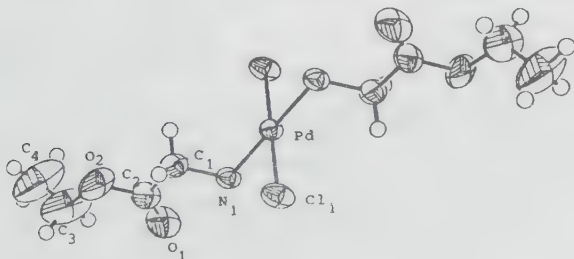


Nebenprodukt erhalten. 50 scheidet sich beim Umkristallisieren des Rohprodukts aus Aceton in gut ausgeprägten orangen Kristallen als erste Verbindung ab. Dichlorobis(glycinester)-palladium(II)-Komplexe werden gewöhnlich aus Na_2PdCl_4 und Glycinesterhydrochlorid durch Zutropfen von Natronlauge dargestellt ⁹³⁾. Die Identität der beiden auf verschiedenem Weg erhaltenen Verbindungen wird durch Vergleich der IR-Spektren bewiesen. Wegen einer deutlich ausgeprägten Schulter der $\text{V}(\text{Pd}-\text{Cl})$ -Bande bei 338 cm^{-1} (329sh) kann nicht eindeutig entschieden werden, ob der Komplex als cis- oder trans-Isomeres vorliegt.

4.4 Röntgenstruktur von trans-Dichlorobisglycineethylesterpalladium(II) (Abb. 4)

Eine Röntgenstrukturanalyse der orangen Kristalle zeigt eindeutig, daß 50 trans-Struktur besitzt. ⁶⁷⁾ Die Pd-N- und Pd-Cl-Bindungen sind etwa gleich lang wie in $\text{Pd}(\text{Gly})(\text{GlyOH})\text{Cl}$ ⁹⁴⁾ (Pd-N 211,201 pm, Pd-Cl 229 pm). Identische Pd-Cl-Abstände wurden z.B. in trans-Dichlorobis(imidazol)palladium(II) ⁹⁵⁾ gefunden. Die Bindungslängen und -winkel der Glycinesterliganden entsprechen der Erwartung.

Abb. 4



Tab. 16. Bindungsabstände (pm) in 50

Pd-Cl (1)	229,9 (2)	Pd-N (1)	205,7 (6)
N (1)-C (1)	145,4 (9)	C (1)-C (2)	153,6 (13)
C (2)-O (1)	116,0 (11)	C (2)-O (2)	135,8 (11)
O (2)-C (3)	147,7 (23)	C (3)-C (4)	120,3 (24)

Tab. 17. Bindungswinkel (Grad) in 50

Cl (1)-Pd-N (1)	90.7 (2)	C (1)-C (2)-O (1)	126.7 (8)
N (1)-Pd-Cl (1a)	89.3 (2)	C (1)-C (2)-O (2)	106.4 (7)
N (1)-Pd-N (1a)	180.0	O (1)-C (2)-O (2)	126.8 (9)
Cl (1)-Pd-Cl (1a)	180.0	C (2)-O (2)-C (3)	114.0 (10)
Pd-N (1)-C (1)	112.1 (4)	O (2)-C (3)-C (4)	118.7 (12)
N (1)-C (1)-C (2)	111.5 (6)		

4.5 Spektroskopische Daten

Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen 36 - 50 sind in Tab. 18 aufgeführt. Die jeweils an zweiter Stelle aufgeführten Carbonylabsorptionen werden der Pyruvat-CO-Gruppe zugeordnet. Die Bande der C=N-Doppelbindung wird von den intensiveren Carbonylbanden verdeckt und ist nur als Schulter bei 1640 cm^{-1} zu erkennen.

Alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 19 und 20) sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Die Signale werden durch Vergleich mit Literaturdaten zugeordnet ^{65,93}). In den ^1H -Spektren von 37, 39 - 41 und 43 - 47 sind die Peaks der CH_3 (Pyruvat)-

Tab. 18. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von
36 - 50 (fest in KBr)

Verb.	V (NH)	V (C=O)	V (C=N)	δ (NH)	Sonstige
<u>36</u>		1673ss 1632ss	1620sh		V(PdCl) : 321m
<u>37</u>		1740ss 1650ss	1630sh		
<u>38</u>	3251ss	1746ss 1667ss	1635sh	1499m	V (PdCl) : 332m
<u>39</u>		1649ss 1612ss	verdeckt		V (PtCl) : 324m
<u>40</u>		1746ss 1676ss	1645sh		
<u>41</u>		1741ss 1674ss	1645sh		
<u>42</u>		1744ss 1670ss	1626s		
<u>43</u>		1740ss 1678ss	1650sh		
<u>44</u>		1735ss 1680ss	1650sh		
<u>45</u>	3402ss 3302ss	1674ss	1645sh	1588m	
<u>46</u>	3302ss	1736s 1668ss	1640sh	1562m	V(OH) : 3470s
<u>47</u>	3302ss	1739ss 1680sh 1660ss	1635sh	1556m	
<u>48</u>	3210ss	1741ss 1687sh 1670ss	1630sh	1514m	
<u>49</u>	3110ss (breit)	1752ss 1735ss		1583m	V(PtCl) : 316s
<u>50</u>	3270s 3228s 3140s	1740ss		1580s	V(PdCl) : 338m 329sh

Tab. 19. ^1H -NMR-Daten (ppm) der Verbindungen 37 - 47 und 49 mit TMS als internem Standard.

Verb.	$\alpha\text{-CH}_n$	CH_3 (Pyruvat)	Sonstige	Lösungs- mittel
<u>37</u>	4,50s	2,02s		D_2O
<u>38</u>	5,04t	2,23s	NH: 12,93 (breit) OCH ₃ : 3,58s N=CH: 8,01m C=CH: 7,23m	$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>39</u>	4,08m	2,01s	$\beta\text{-CH}_2$: 2,78m	D_2O
<u>40</u>	4,77s	2,04s	OCH ₃ : 3,74s	$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>41</u>	4,65s	2,09s	OCH ₂ : 4,29q CH ₃ (Et): 1,33 t	CDCl_3
<u>42</u>	4,44s	2,11s	OCH ₂ : 4,20q CH ₃ (Et): 1,24	$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>43</u>	4,69s	2,04s	Ph : 7,31m Ph-CH ₂ : 5,25s	CDCl_3
<u>44</u>	4,55s	2,06s	tBu: 1,51s	CDCl_3
<u>45</u>	4,52s	1,98s	NH ₂ : 7,72s; 7,39s	$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>46</u>	4,85s (N-term.) 3,92s (C-term.)	2,22s		D_2O
<u>47</u>	4,61s (N-term.) 3,90d (C-term.)	1,99s	NH: 8,72t OCH ₂ : 4,10q CH ₃ (Et): 1,19t	$\text{d}_6\text{-DMSO}$
<u>49</u>	4,03s		OCH ₂ : 4,38q CH ₃ (Et): 1,37t	D_2O

Tab. 20. ^{13}C -NMR-Signale (ppm) von 38, 42 und 44 - 47 mit dem Lösungsmittel als internem Standard

Verb.	C=O (Pyruvat)	C=O	C=N	CH ₃ (Pyruvat)	α -C	Sonstige	Lösungs- mittel
<u>38</u>	179,0	171,4	166,7	18,4	52,7	CH ₃ (Ester): 59,0 Imidazol: 137,5; 130,1; 115,4	d ₆ -DMSO
<u>42</u>	180,1	170,2	165,7	17,6	54,1	CH ₃ (Et): 13,8 CH ₂ (Et): 61,5	d ₆ -DMSO
<u>44</u>	176,9	174,6	164,0	17,5	56,7	^t C (Bu): 84,2 CH ₃ (Bu): 27,9	CDCl ₃
<u>45</u>	176,1	174,3	165,4	17,2	57,2		d ₆ -DMSO
<u>46</u>	177,9	176,3 (CO ₂ R) 160,4 (CO ₂ H)	167,0	17,8	58,0 (N-term.) 44,0 (C-term.)		D ₂ O*
<u>47</u>	177,0	174,0 (CO ₂ R) 169,2 (CON)	164,5	17,3	56,9 (N-term.) 40,9 (C-term.)	CH ₃ (Et): 13,9 CH ₂ (Et): 60,5	d ₆ -DMSO

* Als Standard wurde CD₃OD zugegeben.

Tab. 21. ^{195}Pt -NMR-Daten (ppm) von 39, 41 und 44 - 47 bezogen auf $\Sigma \text{Pt} = 19,175228 \text{ MHz}$

Verbindung	^{195}Pt	Lösungsmittel
<u>39</u>	3373,6	D ₂ O
<u>41</u>	2641,3	d ₆ -DMSO
<u>44</u>	2647,5	CDCl ₃
<u>45</u>	2628,1	d ₆ -DMSO
<u>46</u>	2633,7	D ₂ O
<u>47</u>	2606,1	d ₆ -DMSO

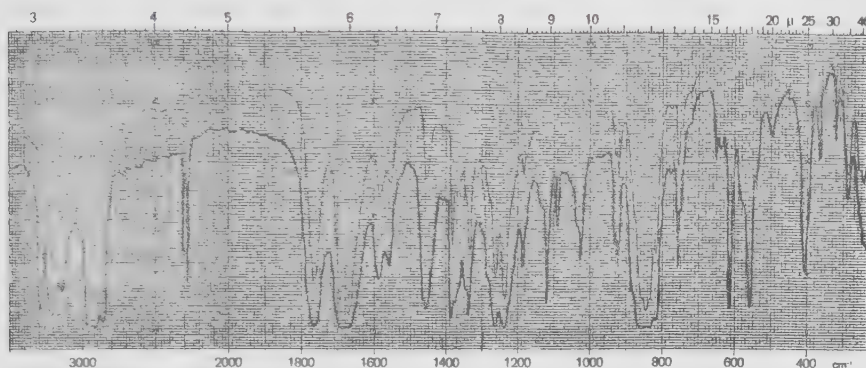
und der α -Methylengruppe von ^{195}Pt -Satelliten umgeben. Die Kopplungskonstanten betragen $^4J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 11 \text{ Hz}$ und $^3J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 33 \text{ Hz}$.

Von den Verbindungen 39, 41 und 44 - 47 wurden ^{195}Pt -Spektren (Tab. 21) aufgenommen. Wegen des Quadrupolmoments benachbarter ^{14}N -Kerne sind die Pt-Signale relativ breit. Die Halbhöhenbreite beträgt knapp 500 Hz.

5. Umsetzung von Bis(aminoacidato)platin(II)-Komplexen mit Nitrosylsalzen

Die Umsetzung von Aminosäurebischelatplatin(II)-Komplexen mit Nitrosylsalzen NOX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) wird in Acetonitril bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Aus der kurzzeitig klaren, tiefblau gefärbten Lösung fallen die Reaktionsprodukte als hellblaue Pulver aus. Die hellblauen Substanzen zersetzen sich rasch in Wasser, Methanol, DMF, langsam in Acetonitril bei Raumtemperatur, sowie bei trockenem Erhitzen unter Rückbildung der Bischelatkomplexe. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, daß die Reaktionsprodukte mit den Ausgangsverbindungen strukturell noch eng verwandt sind. Die Totalanalyse des Produkts aus der Umsetzung von Bisalaninatoplatin(II) mit NOPF_6 ergibt die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{Ppt}$. Eine scharfe Doppelbande im IR-Spektrum (Abb. 5) bei 2300 cm^{-1} weist auf die Nitrilgruppe von Acetonitril hin.

Abb. 5 IR-Spektrum von 54 (in Nujol/Hostaflon-Verreibung)



Führt man die Reaktion heterogen in Methylenchlorid als Lösungsmittel durch, so erhält man ebenfalls die hellblauen Produkte, diesmal jedoch ohne Doppelbande im IR-Spektrum. Aufgrund dieser Beobachtung wird angenommen, daß Acetonitril nicht an Platin koordiniert ist, sondern als Kristalllösungsmittel vorliegt.

Eine im Vergleich zur Ausgangsverbindung neue Bande bei 1760 cm^{-1} liegt im charakteristischen Bereich für koordiniertes NO ^{96,97}).

Eine Nitrosierung am N-Atom, wie sie bei der Reaktion von

$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{en})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ mit Kaliumnitrit unter Bildung von

$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{ON}^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NNO})]\text{ClNO}_2$ gefunden wurde, tritt hier nicht ein ⁹⁸). Aufgrund der Analyse ist die hellblaue Verbindung in

Analogie zu den Reaktionsprodukten aus Kobalt(II)aminosäurebis-chelatkomplexen und NO ⁹⁹) als $[\text{Pt}(\text{alaO})_2(\text{NO})]_n [\text{PF}_6]_n \cdot$

$n\text{CH}_3\text{CN}$ 54 zu formulieren. Bei dieser gegebenen Zusammensetzung kann das Kation monomer ($n=1$) oder dimer ($n=2$) vorliegen.

In der monomeren Verbindung hätte Platin die Koordinationszahl 5. Fünffach koordiniertes Platin wurde bisher nur bei

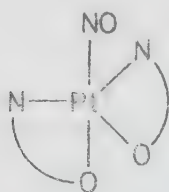
wenigen Verbindungen gefunden ¹⁰⁰⁻¹⁰²). Falls das Dimere vorliegt, wäre jedes Platinatom unter Ausbildung einer Metall-

Metall-Bindung oktaedrisch von sechs nächsten Nachbarn umgeben.

In der Literatur sind schon mehrere Beispiele für sog. Platin-Blau-Verbindungen bekannt¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾. Durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert ist bis jetzt nur die Struktur des tetrameren Platin- α -Pyridon-Blaus¹⁰⁶⁾.

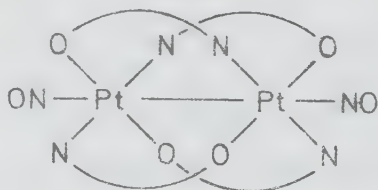
Die schwarzblaue Farbe der Verbindungen wird auf Wechselwirkung der vier Platinatome über die p_z -Orbitale zurückgeführt. Der wesentlich hellere Farbton der hiersynthetisierten Verbindung könnte auf der Wechselwirkung von nur zwei Platinatomen beruhen. Wie bei anderen zweikernigen Platinverbindungen¹⁰⁷⁻¹¹⁰⁾ könnten die beiden Platinatome über die zweizähligen Aminosäureliganden verbrückt sein.

Damit steht die Entscheidung zwischen zwei plausiblen Strukturen, der monomeren A und der dimeren B an.



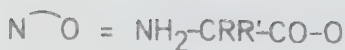
A

+



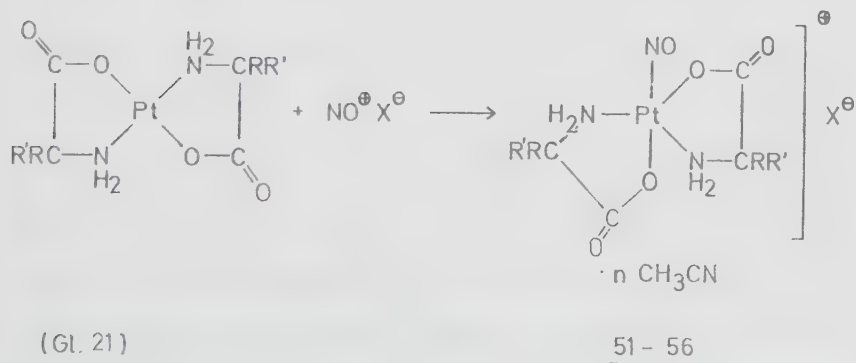
2+

B



Durch eine Pt-Pt-Einfachbindung sollten für B zwei ungepaarte

Elektronen auftreten; die Verbindung müßte im Gegensatz zu A paramagnetisch sein. Nach Messungen mit der magnetischen Waage ist 54 jedoch diamagnetisch. Schließt man eine Doppelbindung zwischen den Platinatomen in B aus, so kann dieser Strukturvorschlag verworfen werden. Vermutlich besitzt die hellblaue Verbindung Struktur A. Durch Variation sowohl der Aminosäure als auch des Nitrosylsalzes werden auf analoge Weise die Verbindungen 51 - 56 synthetisiert (Gl. 21). Je nach Aminosäure und Anion weisen sie unterschiedlichen CH_3CN -Gehalt auf.



51: $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$, $\text{X} = \text{BF}_4$, $n = 0$;

52: $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$, $\text{X} = \text{PF}_6$, $n = 1$;

53: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$, $n = 0,5$;

54: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{PF}_6$, $n = 1$;

55: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{SbF}_6$, $n = 0,5$;

56: $\text{R}+\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_8$, $\text{X} = \text{PF}_6$, $n = 0,25$

Aminosäurebischelatkomplexe von Platin(IV) sowie von Palladium(II) reagierten nicht mit Nitrosylsalzen.

In den ESCA-Spektren (Tab. 22) von 52 und 54 werden für Platin die Ionisierungsenergien 78,8 und 78,9 eV gemessen. Vergleicht man diese Werte mit denen von $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{glyO})_2$, $\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{glyO})_2$ und Literaturdaten ¹¹¹⁻¹¹³, so zeigt sich, daß die Oxidationsstufe des Platins in den blauen Verbindungen zwischen +2 und +4 liegt.

Tab. 22. Ionisierungsenergien (eV) von 52 und 54 sowie von $\text{Pt}(\text{glyO})_2$ und $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2$ bezogen auf C1s = 285,3 eV

Verbindung	Pt(4f _{5/2})	Pt(4f _{7/2})
<u>52</u>	78,8	81,8
<u>54</u>	79,0	82,0
$\text{Pt}(\text{glyO})_2$	77,5	80,8
$\text{Br}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2$	79,6	82,8

Diese Aussage wird durch die IR-Spektren bekräftigt. Die Carbonylbande der Aminosäurechelate ist bei Pt(IV) gegenüber Pt(II) um etwa 20 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Auch hier nehmen die blauen Verbindungen eine Mittelstellung ein. Die Carbonylfrequenzen liegen zwischen denen von Pt(II)- und Pt(IV)-Bischelaten.

Tab. 23. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 51 - 56,
in Nujol/Hostaflon-Verreibung

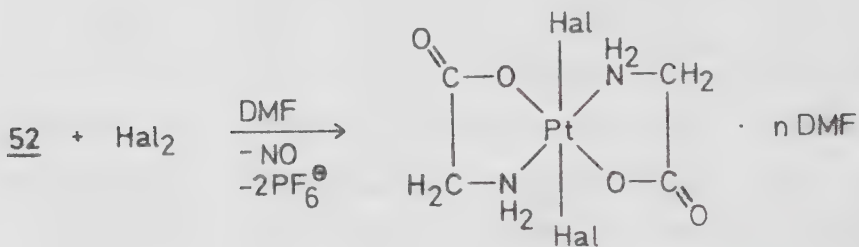
Verbindung	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{X}^-)$
<u>51</u>	3270sh, 3230s	1751ss	1685ss	1574m	(BF_4^-) : 1050ss (breit)
<u>52</u>	3309ss 3292ss	3225ss 1770ss	1706ss 1679ss	1587m	(PF_6^-) : 850ss
<u>53</u>	3250ss, 3209ss	1757ss	1695sh 1681ss	1595m	(BF_4^-) : 1045ss (breit)
<u>54</u>	3292ss, 3210ss	1763ss	1688sh 1671ss	1587m	(PF_6^-) : 845ss
<u>55</u>	3260ss, 3215ss	1759ss 1744s	1684ss 1670sh	1577m	(SbF_6^-) : 660ss
<u>56</u>	3270s, 3185m	1744s	1650ss	1594m	(PF_6^-) : 852ss

5.1 Umsetzung der Nitrosylkomplexe mit Methyljodid, Halogenen und Halogeniden

Zweikernige Platin(II)-Komplexe werden durch oxidative Addition von Methyljodid oder Halogenen an die Pt-Pt-Bindung in stabile, zweikernige Platin(III)-Komplexe überführt ¹¹⁰⁾. Falls die hellblauen Verbindungen zweikernig sind, sollten sie analoge Reaktionen mit MeI oder Halogenen zeigen.

Bei der Umsetzung mit Methyljodid wird jeweils nur die Ausgangsverbindung isoliert. Die Reaktion mit Halogenen ($\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$) und Lithiumhalogeniden (LiX ; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) führt unter NO-Entwicklung zu den bekannten Pt(IV)-Komplexen vom Typ $\text{Hal}_2\text{Pt}(\text{Aminosäureanion})_2$. In keinem Fall kann ein zweikerniger Komplex isoliert werden. Dies wird erneut als Indiz dafür gewertet, daß die hellblauen Verbindungen 51-56 monomer vorliegen. Führt man die Reaktion dieser Substanzen mit Halogenen oder Lithiumhalo-

geniden in N,N-Dimethylformamid durch, so werden die Pt-(IV)-Bischelatkomplexe als DMF-Addukte 57 - 59 erhalten. Dies wird am Beispiel der Umsetzung von 52 mit Halogenen aufgezeigt (Gl. 22).



57: Hal = Cl, n = 2

58: Hal = Br, n = 2

59: Hal = I n = 1,5

(Gl.22)

Bei den DMF-Addukten von quadratisch planaren Pt(II)-Peptidesterkomplexen wird die Besetzung einer fünften Koordinationsstelle am Platin durch ein DMF-Molekül diskutiert ¹¹⁴⁾. Dies ist bei den vorliegenden Pt(IV)-Komplexen, bei denen die Koordinationssphäre durch zwei Halogenatome zum Oktaeder ergänzt wird, nicht möglich. Die DMF-Moleküle sind als Lösungsmittel im Kristallverband eingebaut. Ein DMF-Addukt wurde auch mit "Cisplatin" 2, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DMF}$ isoliert. Über dieses Addukt kann 2 in sehr reiner Form erhalten werden ¹¹⁵⁾. Wie in den IR-Spektren (Tab. 24) an der veränderten Form der $\nu(\text{NH}_2)$ -Banden erkennbar ist, tritt

DMF über Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung mit der Aminogruppe. Es ist nur sehr lose gebunden und wird bereits durch geringe Wasserspuren im KBr-Preßling verdrängt.

Tab. 24. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) von 57 - 59, in Nujol/Hostaflon-Verreibung

Verbindung	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})_{\text{DMF}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{Gly}}$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{PtHal})$
<u>57</u>	3230m, 3144s	1660ss	1611ss	1575sh	356s
<u>58</u>	3226m, 3100sh	1700ss	1640ss	1584sh	223s
<u>59</u>	3220sh, 3171m 3100s	1701ss 1686ss	1636ss	1580sh	< 200

Die DMF-Addukte 57 - 59 besitzen gegenüber den Verbindungen ohne DMF den Vorzug erhöhter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dadurch werden die Pt(IV)-Aminosäurebischelatkomplexe der NMR-Spektroskopie leicht zugänglich. In den ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -Spektren (Tab. 25) können alle Signale zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei Signalen in den ^{195}Pt -Spektren ist auf den teilweisen Ersatz von Halogen durch das Lösungsmittel DMSO ^{116,117)} zurückzuführen (Gl. 23).



60: Hal = Cl

61: Hal = Br

62: Hal = I

(Gl.23)

Die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches nimmt in umgekehrter Reihenfolge wie die Stabilität der Platin-Halogen-Bindung zu. Bei der Chlorverbindung 57 sind nach 10 Stunden bei 40°C erst Spuren des DMSO-haltigen Komplexes im Spektrum zu sehen, bei der Bromverbindung 58 mehr, während sich die Iodverbindung 59 unter gleichen Bedingungen rasch zersetzt.

Tab. 25. ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -NMR-Daten (ppm) der Verbindungen 57 - 59

Verbindung	Kern	NH_2	$\alpha\text{-CH}_2$	C=O
<u>57</u>	^1H	7,83 (breit)	3,43t	
<u>58</u>	^1H	7,79 (breit)	3,44t	
<u>59</u>	^1H	7,64 (breit)	3,43t	
<u>57</u>	^{13}C		44,8	180,9
<u>58</u>	^{13}C		45,1	180,9
<u>59</u>	^{13}C		45,6	181,2
<u>57</u>	^{195}Pt	5269,9 ;	<u>60</u> : 5222,0	
<u>58</u>	^{195}Pt	4736,2 ;	<u>61</u> : 4701,0	
<u>59</u> , <u>62</u> und Zersetzungsprodukte : ^{195}Pt : 3800,1; 3779,5; 3710,0				

(In $\text{d}_6\text{-DMSO}$; ^1H - und ^{13}C -Spektren: TMS als interner Standard; ^{195}Pt -Signale bezogen auf $\Xi_{\text{Pt}} = 19,175228 \text{ MHz}$)

6. Infrarotspektren von cis- und trans-Bis(glycinato)platin(II)

Die IR-Spektren von Platin(II)-Komplexen mit Glycin und Glycinat als Liganden wurden zum Teil schon früher untersucht, jedoch werden speziell die Banden der Pt-N- und der Pt-O-Streckschwingung von den Autoren unterschiedlich zugeordnet ¹¹⁸⁻¹²⁴). Aus diesem Grund scheint eine erneute IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen cis- und trans-Bis(glycinato)platin(II) angebracht ¹²⁵). Zur Zuordnung der IR-Absorptionen werden auch die N-deutერიerten sowie die mit ¹⁵N-markierten Verbindungen herangezogen.

Die IR-Absorptionen der cis- und trans-Isomeren von $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2)_2$ (24a: trans; 63a: cis), $\text{Pt}(\text{ND}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2)_2$ (24b: trans; 63b: cis) und $\text{Pt}(\text{}^{15}\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2)_2$ sind in Tab. 26, Abb. 6 und 7 aufgeführt. Die Zuordnung der Absorptionen stimmt weitgehend mit der von Condrate und Nakamoto ¹²¹) überein. Infolge der niedrigeren Symmetrie des cis-Komplexes sind erwartungsgemäß zahlreiche Banden aufgespalten. Die Banden bei $545\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ von cis- und trans- $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2)_2$ werden $\nu(\text{Pt-N})$ -Schwingungen zugeordnet. Sie verschieben sich nach Deuterierung um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Bei ¹⁵N-Substitution (95% ¹⁵N) ist die Verschiebung erwartungsgemäß geringer (6 cm^{-1}). Die Absorptionen bei 413 cm^{-1} (trans) bzw. 402 und 390 cm^{-1} (cis) sind den Pt-O-Valenzschwingungen zuzuschreiben ¹²¹). Bei Deuterierung und Substitution durch ¹⁵N ändern sie sich nur wenig. Die Verschiebung der $\nu(\text{Pt-O})$ -Bande von cis- $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2)_2$ gegenüber der entsprechenden trans-Verbindung nach kleineren Wellenzahlen läßt sich nicht durch den trans-Einfluß erklären. Da bekanntlich der trans-Einfluß von O⁻-gebundenen Liganden stärker

Abb. 6 IR-Spektren von $\text{trans-Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ 24a (oben) und $\text{trans-Pt}(\text{ND}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ 24b (unten), fest in KBr.

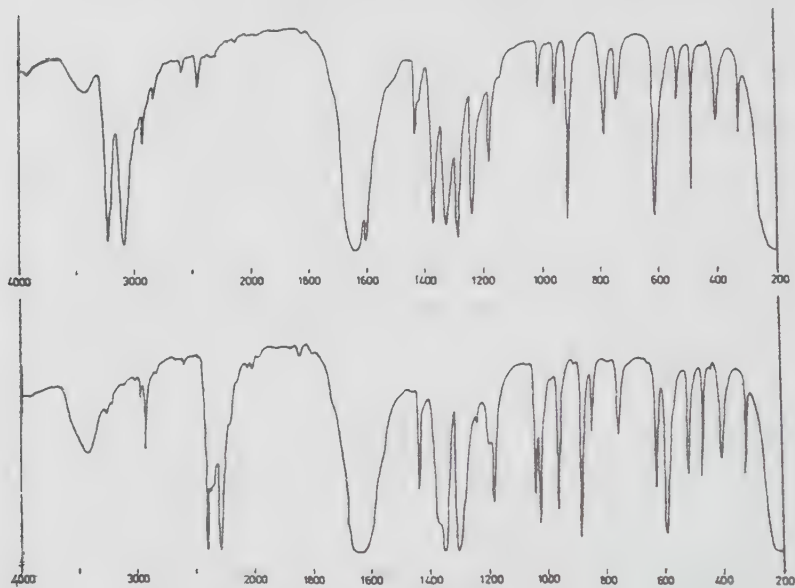
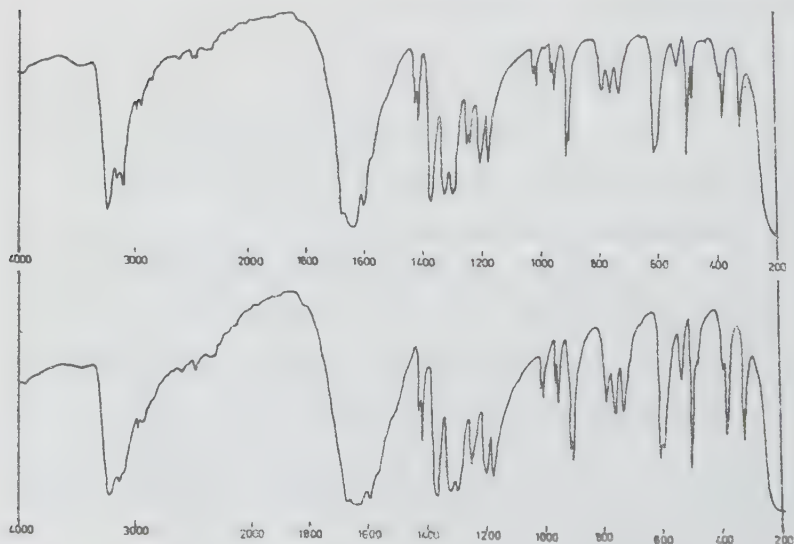


Abb. 7 IR-Spektren von $\text{cis-Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ 63a (oben) und $\text{cis-Pt}({}^{15}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ (95% ${}^{15}\text{N}$) 63c (unten), fest in KBr.



ist als der von NH_2 -koordinierten Liganden, wäre genau der gegenteilige Effekt, Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, zu erwarten. Auch die NH_2 -Banden zeigen keine Änderungen, die mit dem trans-Einfluß erklärt werden können. Bei den Bische-lat-Platin(II)-Komplexen mit höheren α -Aminosäuren ¹²⁶⁾ wurden die Absorptionen bei 400 cm^{-1} den (Pt-N)-, die bei 200 cm^{-1} den $\nu(\text{Pt-O})$ -Schwingungen zugeordnet. Diese Zuordnung erscheint bei den Glycinatkomplexen unwahrscheinlich, da bei Verbindungen mit nur einzähnig über Stickstoff koordinierten Aminosäuren keine Absorption um 400 cm^{-1} auftritt.

Tab. 26 IR-Absorptionen (cm^{-1}) von trans- und cis-
[Pt(NX₂CH₂COO)₂]; X = H oder D

Zuordnung	trans-[Pt(NX ₂ CH ₂ COO) ₂]				cis-[Pt(NX ₂ CH ₂ COO) ₂]				$\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$ mit ¹⁵ N (95%)
	X = H	X = D	$\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$	mit ¹⁵ N (95%)	X = H	X = D	$\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$	mit ¹⁵ N (95%)	
$\nu_{\text{as}}(\text{NX}_2)$	3230ss	2410ss (2373s; 2335sh)	1,34	3225ss	3230ss; 3210sh	2430s; 2413s	1,33; 1,33	3220ss; 3200sh	
$\nu_{\text{s}}(\text{NX}_2)$	3090ss	2295ss	1,35	3088ss	3142s; 3093s	2363s; 2312m	1,33; 1,33	3139s; 3090s	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2975sh	2982w		2980sh	2975w	2980w		2975w	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2935m	2935m		2939m	2936w; 2915sh	2935w; 2911w		2936w; 2915sh	
$2\delta(\text{CH}_2)$	2835w	2843vw		2835w	2840vw	2845vw		2840vw	
$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{C}-\text{O})$	1644ss	1637ss		1644ss	1675ss; ~1640ss	1668ss; ~1637ss		1675ss; 1636ss	
$\delta(\text{NX}_2)$	1605ss	1183m	1,36	1602ss	1603ss; 1675sh	1168sh	1,37	1596ss; 1570sh	
$\delta(\text{CH}_2)$	1436m	1437m		1437m	1435sh	1431m		1435sh	
	1425w			1420w	1427m			1427m	
					1418m	1418m		1418m	
$\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{C}-\text{O})$	1374s	1365sh		1371s	1374s	1370sh		1374s	
$\omega(\text{CH}_2)$	1330s	1348s		1328s	1326s	1346ss		1320s	
$\nu(\text{CN})?$	1293s	1303s		1289s	1301s; 1295sh	1308ss		1300s; 1290sh	
$\tau(\text{NX}_2)$	1245s	1044m; 1026s	1,20	1240s	1255m; 1244m	1041m; 1029s	1,21; 1,21	1250m; 1239m	
?					1210m			1202m	
$\tau(\text{CH}_2)$	1185m	1197m		1184m	1181m	1178s		1178m	
$\omega(\text{NX}_2)$	1025w	852m	1,20	1010w	1031w; 1022w	848m	1,20	1019w; 1010w	
$\nu(\text{CC})?$	965m	966s		964m	973w; 962w	980sh; 969s		970w; 959w	
$g(\text{CH}_2)$	918s	887s		918s	917m; 910m	881s; 870w		917m; 909m	
$g(\text{NX}_2)$	796m	631m	1,26	793m	800m	623m; 610m	1,28; 1,31	796m	
$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$	748m	764m		752m	770m	765m		769m	
$\pi(\text{C}=\text{O})?$	615s	596s		608s	619s; 615sh; 608sh	596m; 582m		611s; 603s	
$\nu(\text{PtN})$	545m	522m	1,04	543m	~550sh; 545w	~532w; 524m	1,03; 1,04	549m; 546m	
$\delta(\text{Ring})?$	497s	478m		490s	509s; 493m	510m; 486m		506s; 491w	
$\nu(\text{PtQ})?$	413m	410m		412m	402m; 390m	402m; 388s		402w; 389m	
$\pi(\text{Ring})?$	336m	334m		333m	331m	329m		330m	
$\delta(\text{Ring})?$		258m				251sh			
		226m				235m; 224sh			

7. Goldverbindungen von Aminosäuren und Aminosäurederivaten

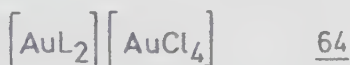
Gold(III) ist isoelektronisch mit Platin(II) und bildet wie alle d^8 -Ionen quadratisch planare Komplexverbindungen. Aber im Gegensatz zu Platin(II) gibt es wenig reproduzierbare Angaben über die Darstellung von Gold(III)-Komplexen. Dies ist durch die geringe Redoxstabilität der Gold(III)-Verbindungen bedingt. Oft erfolgt rasche Reduktion über die Stufe des einwertigen Goldes zu dem thermodynamisch stabilsten metallischen Gold(0). Weiche Lewis-Basen als Liganden vermögen das ebenfalls weiche Gold(I)-Ion zu stabilisieren. In Gegenwart von Schwefelverbindungen oder Phosphanen bleibt die Reduktion vielfach bei der Oxidationsstufe +I stehen. Thiole RSH, z.B. Cystein und Penicillamin ¹²⁷⁻¹²⁹) reagieren mit Tetrachlorauraten zu polymeren Gold(I)-Komplexen der Zusammensetzung $(AuSR)_n$ ¹³⁰). In diesen Verbindungen sind die Goldatome über Thiogruppen verbrückt. Gold(I)-Komplexen mit Thiolliganden kommt in der Medizin besondere Bedeutung zu. Seit wenigen Jahren werden Trialkylphosphangold(I)-thioglucoseverbindungen erfolgreich zur Behandlung der chronischen Polyarthrit (Chrysotherapie) eingesetzt ¹³¹).

Liganden mit harten Donoratomen stabilisieren die Oxidationsstufe +III. Bei der Neutralisation von $HAuCl_4$ mit Pyridin entsteht primär das Pyridiniumsalz $[Hpy][AuCl_4]$, welches ^{132,133}) mit überschüssigem Pyridin zu $[AuCl_2(py)_2]Cl$ weiterreagiert. Dagegen liefert die Umsetzung von $NaAuCl_4$ mit Pyridin in wäßriger Lösung die neutrale Verbindung $AuCl_3py$ ¹³³⁻¹³⁵). Analog dazu wurden von Belonosov ¹³⁶) et al. Verbindungen vom Typ $AuCl_3L$ und $[HL][AuCl_4^-]$ mit $L = \text{Pyrazol}$ synthetisiert. In

wäßriger Lösung zersetzen sich die Pyrazoliumsalze unter Bildung von AuCl_3L .

Bei der Reaktion von Schiffbase-Chelatliganden mit Tetrachlorogoldsäure werden salzartige Verbindungen mit goldhaltigem Kation und Anion erhalten. Die Goldatome in beiden Ionen können verschiedene Wertigkeit (z.B. Kation Au^{3+} , Anion Au^+) aufweisen ^{137,138}. Die eingesetzte Gold(III)-Verbindung wird teilweise oder vollständig durch überschüssigen Liganden zu Au(I) reduziert.

Goldverbindungen von Aminosäuren und Peptiden sind nur wenig untersucht ^{139,140}. Fast alle Aminosäuren reagieren mit KAuCl_4 in wäßriger Lösung unter Reduktion von Au(III) zum Metall. Die Redoxempfindlichkeit von Aminkomplexen mit Metallen hoher Oxidationsstufe ist bekannt ¹⁴¹). Relativ stabile Goldkomplexe können mit Prolin und Hydroxyprolin als Liganden isoliert werden ¹³⁹). Ihre Struktur wird vorsichtig als



formuliert. Die Oxidationsstufe des Goldatoms beträgt +I im Kation und +III im Anion.

Vor kurzer Zeit wurden von M. Singh in unserem Arbeitskreis Aminosäuren und Peptide mit wasserfreiem Goldchlorid in Thionylchlorid als Lösungsmittel umgesetzt. Die intensiv gelben Reaktionsprodukte haben ungefähr die Zusammensetzung Aminosäure : Gold : Chlor wie 1 : 1 : 4, zeigen die charakteristische Leitfähigkeit für 1 : 1 - Elektrolyte und reagieren mit Wasser und Methanol in stark exothermer Reaktion. Aufgrund dieser Beobach-

tungen wurden die Verbindungen als



mit L = Aminosäurechlorid formuliert. Auffallend ist im IR-Spektrum eine für Säurechloride sehr niedrige Lage der Carbonylbande und oft treten im Carbonylbereich mehrere Absorptionen auf. Entgegen der Erwartung sind in den ESCA-Spektren nur 2 Signale ($4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$) entsprechend einer Sorte von Goldatomen zu sehen, für zwei Goldatome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung sind 4 Signale zu erwarten. Da diese Beobachtungen mit der formulierten Struktur nur schwer in Einklang zu bringen sind, erschien eine neue Untersuchung lohnenswert. Es stellen sich folgende Fragen:

1. Koordiniert die Aminogruppe an Gold oder liegt sie protoniert als freies Ammoniumion vor?
2. Ist die Verbindung ein Komplexsalz oder ist sie neutral?
3. Welche Oxidationsstufe besitzt das Goldatom? Beträgt sie +III, +I oder liegen, wie häufig beobachtet, beide Oxidationsstufen nebeneinander vor?
4. Wird die Carbonsäuregruppe koordiniert; falls nicht, bleibt sie unverändert oder reagiert sie mit SOCl_2 zum Säurechlorid oder Säureanhydrid?

In der vorliegenden Arbeit werden bei der Umsetzung von Aminosäuren mit Au_2Cl_6 in SOCl_2 dieselben Produkte erhalten wie sie von Singh beschrieben wurden. Der Nachweis erfolgt durch Vergleich der IR-Spektren.

Die Elementaranalysen der gelben Reaktionsprodukte sind nicht gut reproduzierbar, die Verbindungen zersetzen sich rasch unter

Einwirkung von Licht, Luft, Wasser und organischen Lösungsmitteln. Reinigen durch Umkristallisieren oder Umfällen ist aussichtslos. Aufgrund dieser Eigenschaften können diese Verbindungen bei weiteren Untersuchungen nur unzuverlässige Ergebnisse liefern. Es wird zunächst nach stabileren Derivaten gesucht, deren Charakterisierung dann Rückschlüsse auf die Ausgangsverbindung zuläßt.

Eine Koordination der Aminosäurecarboxylatgruppe an Gold kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Bei koordinierten Carboxylationen ist die Carbonylbande im Bereich von 1620 Wellenzahlen zu erwarten ¹⁴⁰⁾. Bei den vorliegenden Verbindungen tritt in diesem Gebiet keine Bande auf. Die Spektren zeigen oft mehrere intensive Absorptionen zwischen 1730 und 1820 cm^{-1} . Ein Vergleich mit Spektren von N-koordinierten Aminosäure-, Aminosäureanhydrid- und Aminosäurechloridkomplexen ^{125,74,142)} legt die Vermutung nahe, daß hier je nach verwendeter Aminosäure eines oder mehrere dieser Carbonsäurederivate nebeneinander vorliegen.

Am Beispiel des Reaktionsproduktes aus Au_2Cl_6 und Alanin wird durch Zugabe von Aminen und Alkoholen versucht, die Goldaminosäureverbindung in das Säureamid bzw. in den Ester zu überführen. Als Lösungsmittel dient jeweils Ether. Bei Zugabe von Aminen zersetzt sich das Reaktionsgemisch spontan. Die Umsetzung mit Methanol führt zum Alaninmethylesterderivat der Goldverbindung. Das gleiche Reaktionsprodukt wird auch auf direktem Weg bei der Umsetzung von Alaninmethylesterhydrochlorid mit Au_2Cl_6 in Thionylchlorid erhalten. Auf diese Weise werden die Verbindungen mit Glycinmethylester 66, Glycinethylester 67, Alanin-

methylester 68 und Alaninethylester 69 als Aminosäureesterkomponente erhalten.

Die Darstellung der Alaninverbindung 70 mit freier CO_2H -Gruppe gelingt in Methylenchlorid, jedoch nicht in SOCl_2 . Zur Synthese der Esterverbindungen ist CH_2Cl_2 weniger geeignet, da in diesem Solvens verstärkt Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold beobachtet wird. Durch Verrühren mit Methanol kann 70 in 68 überführt werden. Die Esterderivate sind erheblich stabiler als die Reaktionsprodukte aus Aminosäure, Au_2Cl_6 und SOCl_2 . Sie lösen sich unzersetzt in Wasser und in organischen Lösungsmitteln und sind sogar über Tage hinweg luftstabil. Aufgrund dieser Eigenschaften sind sie für weitere Untersuchungen gut geeignet.

Die Elementaranalysen von 66 - 70 sind gut reproduzierbar. Sie weisen auf die Zusammensetzung Aminosäurederivat : Au : Cl = 1 : 1 : 4 hin und legen die in Gl. 24 beschriebene Struktur nahe.



66: R = H, R' = Me; 67: R = H, R' = Et;

68: R, R' = Me ; 69: R = Me, R' = Et;

70: R = Me, R' = H

(Gl.24)

Es wird im folgenden versucht, den Strukturvorschlag mit chemischen und physikalischen Methoden zu erhärten.

7.1 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeiten werden in DMSO gemessen. Für die Verbindungen 66 - 69 liegen alle gefundenen Werte in dem für 1 : 1-Elektrolyte charakteristischen Bereich ¹⁴³⁾ von ca. $23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bis $42 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Um Effekte durch eventuellen Ligandenaustausch mit DMSO auszuschließen, wird Verbindung 68 zusätzlich in Aceton vermessen. Die gefundene Leitfähigkeit ist auch hier für 1 : 1-Elektrolyte typisch.

7.2 Ionophorese

Verbindung 68 wird auf Spezialpapier aufgetragen, als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus Aceton : Eisessig : Wasser = 1 : 1 : 1. Die Spannung beträgt 500 V. Nach zwei Stunden wird das Papier bei 120°C getrocknet und 2 Tage im Sonnenlicht an Luft aufbewahrt. Auf der ehemaligen Anodenseite erscheint ein violetter Fleck als Zeichen von reduziertem Gold. Dies kann so interpretiert werden, daß wie in (Gl. 26) beschrieben nur das Anion von 68 Gold enthält. Die früher vermutete Struktur 65 mit Gold in Kation und Anion kann aber dadurch nicht ausgeschlossen werden. Im Kation könnte die Gold-Stickstoff-Bindung unter den stark sauren Bedingungen der Ionophorese unter Bildung von $[\text{AuCl}_4]^-$ -Anionen hydrolysiert worden sein.

7.3 Selektive Fällung des Anions

Eine methanolische Lösung von 68 wird mit einem Überschuß an Tetraphenylarsoniumchlorid versetzt. Bei anschließender Zugabe

von Wasser fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Die Blindprobe mittels Reaktion von $K[AuCl_4]$ mit $[AsPh_4]Cl$, Vergleich der IR-Spektren und die Elementaranalyse bestätigen, daß es sich bei dem Niederschlag um $[AsPh_4][AuCl_4]$ handelt; dabei findet man den gesamten Goldgehalt von 68 als $[AsPh_4][AuCl_4]$. Dies ist ein weiteres Indiz für den Strukturvorschlag in Gl. 24. Struktur 65 ist erneut nicht eindeutig auszuschließen, die Aminosäureliganden könnten durch Chlorid unter Bildung des $[AuCl_4]^-$ -Ions verdrängt worden sein.

7.4 ESCA-Spektren

Die gelbe Farbe der Verbindungen 66 - 70 spricht für das Vorhandensein von dreiwertigem Gold. Gold(I)-Ionen sind farblos. Sie könnten im Falle einer Verbindung mit gemischter Oxidationsstufe durch die intensiv gelben Au(III)-Ionen verdeckt sein. Eine wertvolle Hilfe zur Unterscheidung verschiedener Oxidationsstufen eines Elements bietet die ESCA-Spektroskopie ¹⁴³⁻¹⁴⁵. Die ESCA-Spektren der Goldaminosäureverbindungen (Tab. 27) weisen die Signale ($Au_{f_2}^7$ und $Au_{f_2}^5$) nur für eine einzige Goldspezies auf. Die hohe Lage des $Au(f_2^7)$ -Peaks bei ungefähr 79 eV spricht für die Oxidationsstufe +III. Gold(I)-Ionen sind nicht vorhanden. Bei Struktur 65 wären entsprechend den zwei verschiedenen Gold(III)-Ionen zwei $Au(f_2^7)$ -Signale zu erwarten. Es ist jedoch möglich, daß sich die Ionisierungsenergien beider Goldatome sehr ähnlich sind und die Signale aufeinanderfallen.

Tab. 27. Ionisierungsenergien (eV) von 66 und 68 - 70

Verbindung	Au($4f\frac{7}{2}$)
<u>66</u>	90,2
<u>68</u>	89,6
<u>69</u>	90,2
<u>70</u>	90,0

Bezugspunkt ist das C1s-Signal = 285,3 eV

Im Röntgenstrahl zersetzen sich die Proben teilweise zu elementarem Gold. Dies ist neben der Violettverfärbung der Substanzen auch im ESCA-Spektrum an dem schwachen Signal 83,0 eV entsprechend Au ($f\frac{7}{2}$) zu erkennen.

7.5 NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Goldaminosäureverbindungen weisen die gleichen Signale wie die freien Esterhydrochloride auf. Eine klare Aussage, ob die Aminosäureester über das Stickstoffatom koordiniert sind, ist nicht möglich. In beiden Fällen besitzt das Stickstoffatom Ammoniumcharakter und sollte benachbarte Atome in ähnlicher Weise beeinflussen. Das Signal der Aminoprotonen ist infolge der kurzen Relaxationszeit des Stickstoffatoms sehr breit und schlecht integrierbar. In d_6 -DMSO ergibt das Integral Werte von etwa 2,7 Protonen. Dies wird als Indiz für die Struktur in (Gl. 24) gewertet.

7.6 IR-Spektren (Tab. 28)

Auch die IR-Spektren geben keine genaue Information über die Bindungsverhältnisse am Stickstoffatom. Die Absorption der N-H Valenzschwingungen tritt bei ungefähr 3200 cm^{-1} als breite, komplexe Bande auf. Der Bereich um 3200 cm^{-1} ist charakteristisch für koordinierte NH_2 -Gruppen, doch zeigen diese gewöhnlich zwei scharfe Banden. Die AuCl-Schwingungen bei etwa 360 cm^{-1} lassen ebenfalls keine Aussage darüber zu, ob neben Chlorid noch NH_2 -Liganden an Gold gebunden sind.

Tab. 28. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) der Verbindungen
66 - 72 in Nujol/Hostaflon-Verreibung

Verbindung	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{AuCl})$
66		3170ss	1723ss		1571m	1260ss	360ss
67		3185ss	1705ss		1571m	1251ss	355ss
68	3338ss	3175ss	1739ss 1709s		1585m	1170ss	360ss
69		3180ss	1736ss 1723ss		1568m	1276ss	354ss
70		3180ss	1710ss		1570m	1249ss	355ss
71	3580ss 3522s	3180ss	1740sh 1708ss	1615ss	1570m	1256ss	356ss
72	3385s 3310ss	3150ss 3110ss (breit)	1759ss 1739ss	1625ss	*	1254ss	356ss

* Keine genaue Zuordnung möglich, da in diesem Bereich auch Banden des Imidazolrings erscheinen.

Beim Verreiben mit KBr tauschen die Verbindungen Chlorid gegen Bromid aus. Die Farbe ändert sich von hellgelb nach rotbraun. Im Spektrum verschwindet die Au-Cl-Bande bei 360 cm^{-1} , dafür tritt eine neue Absorption entsprechend der $\nu(\text{Au-Br})$ -Schwingung bei 245 cm^{-1} auf.

7.7 Röntgenstruktur von 68 (Abb. 8)

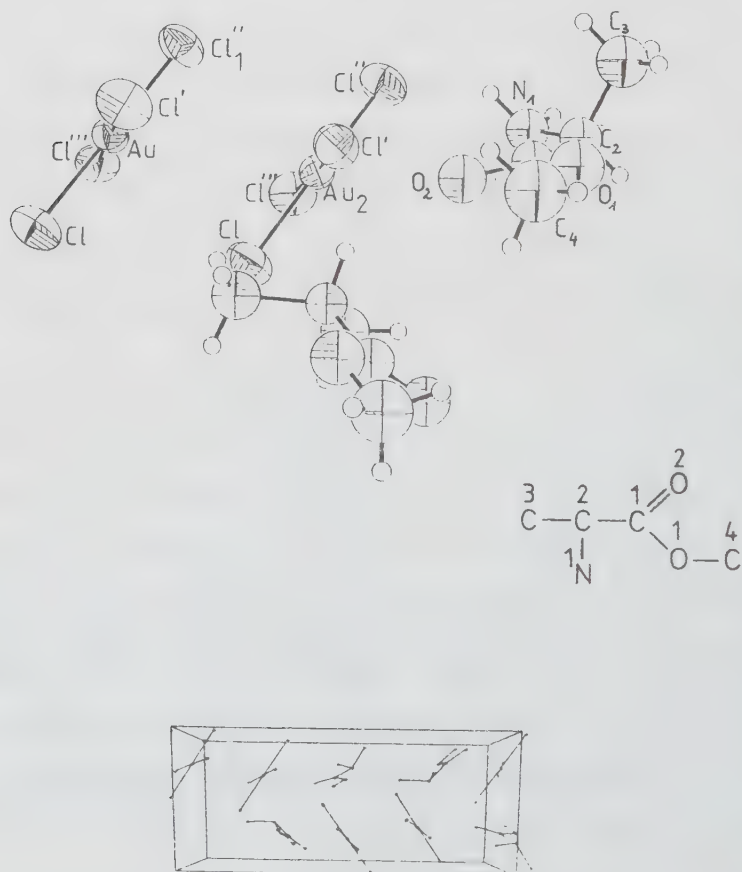
Mit letzter Sicherheit kann die Struktur der Verbindungen erst durch eine Röntgenstrukturanalyse ^{64,67)} bewiesen werden. Völlig durchsichtige Einkristalle von 68 dargestellt durch Reaktion von 70 mit Methanol, werden durch Auflösen der Verbindung in SOCl_2 und langsames Abdunsten des Lösungsmittels an Luft erhalten. Analoge Kristallisationsversuche von 68, welches auf den beschriebenen, anderen Wegen erhalten wurde, führen nicht zum Erfolg.

Alaniniummethylester-tetrachloroaurat68 ist aus separaten $[\text{AuCl}_4]^-$ - und HalaOMe^+ -Ionen aufgebaut, die Aminogruppe des Alaninmethylesters ist nicht an Gold koordiniert. Das $[\text{AuCl}_4]^-$ -Ion ist exakt eben gebaut. Die vier Au-Cl-Abstände (228 pm) sind gleich lang. Dieser Wert ist charakteristisch für eine kovalente Einfachbindung, er stimmt mit den bekannten Werten anderer Tetrachloraurate ^{132,145-147)} gut überein. Der Bindungswinkel Cl-Au-Cl liegt nahe bei 90° . Gold(III)-Ionen ergänzen im festen Zustand ihre quadratisch-planare Koordination oft durch zwei weiter entfernte Atome zu einem stark gestreckten Oktaeder.

Typische Abstände für die beiden weiter entfernten Chloratome liegen zwischen 316 pm im $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ¹⁴⁷⁾ und 365 pm im

$\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}^{132})$. Bei 68 beträgt der Abstand 355 pm, die Goldatome treten in sehr schwache Wechselwirkung mit den Cl-Atomen benachbarter AuCl_4 -Einheiten. Die Abstände und Winkel im Alaniniummethylesterion entsprechen den Erwartungen.

Abb. 8



Tab. 29. Wichtige Abstände (pm) von 68

Au - Cl	228,2(5)	Au ₂ - Cl ₁ "	355,3
C ₁ - C ₂	153,1(23)	C ₁ - O ₁	131,7(22)
C ₁ - O ₂	120,0(21)	C ₂ - C ₃	151,7(24)
C ₂ - N ₁	149,2(23)	C ₄ - O ₁	143,8(31)

Tab. 30. Wichtige Bindungswinkel (Grad) von 68

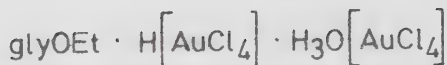
Cl - Au - Cl'	89,8(2)	Cl - Au - Cl"	178,5(2)
O ₁ - C ₁ - O ₂	126,6(17)	C ₁ - O ₁ - C ₄	115,9(16)
C ₂ - C ₁ - O ₁	110,4(14)	C ₁ - C ₂ - N ₁	106,3(13)
C ₃ - C ₂ - N ₁	109,7(14)		

Abstände und Bindungswinkel wurden aus zwei voneinander unabhängigen Ionen gemittelt.

7.8 Reaktion von Glycinethylesterhydrochlorid und Natrium- pyruvat mit Au₂Cl₆

Schiffbase-Chelatkomplexe von Gold sollten gegenüber Komplexen mit einzähnig koordinierten Aminen als Liganden stabiler sein. Es wurde daher versucht, Schiffbasen von Aminosäuren an Gold zu koordinieren.

Bei der Eintopfreaktion von Glycinethylesterhydrochlorid und Natriumpyruvat mit Au₂Cl₆ in Thionylchlorid wird kein Schiffbase-Komplex, sondern das Addukt 71 isoliert.

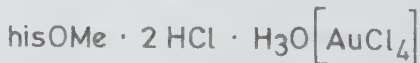


71

71 fällt aus der vorübergehend klaren Reaktionslösung als voluminöser, intensiv gelber Niederschlag aus. Der scharfe Schmelzpunkt spricht für ein einheitliches Reaktionsprodukt. Bis auf drei zusätzliche scharfe Banden bei 3580, 3522 und 1615 cm^{-1} gleicht das IR-Spektrum (Tab. 28) dem von 67. Die drei Banden werden dem Oxoniumion zugeordnet. Wegen fehlender Wasserstoffbrückenbindungen sind sie sehr scharf. Das ^1H -NMR-Spektrum von 71 weist neben einem zusätzlichen Signal für H_2O die gleichen Signale wie 67 auf.

7.9 Reaktion von Histidinmethylesterdihydrochlorid mit Au_2Cl_6

Bei der Umsetzung von Histidinmethylesterdihydrochlorid mit Au_2Cl_6 in Thionylchlorid wird ein hellgelber Niederschlag der Zusammensetzung



72

erhalten. Im IR-Spektrum (Tab. 28) ist, wie für Aminhydrochloride typisch, eine sehr breite, komplexe Bande bei etwa

3000 cm^{-1} zu sehen. Auffallend sind wie bei 71 drei scharfe Banden des H_3O^+ -Ions bei 3385, 3310 und 1625 cm^{-1} .

7.10 Vergleich der Aminosäure- und Aminosäureesterhydrotetrachloroaurate mit den Reaktionsprodukten aus Aminosäuren, Au_2Cl_6 und Thionylchlorid

7.10.1 Die Aminogruppe

In den Verbindungen 66 - 69 sind die Aminosäureester nicht an Gold koordiniert. Dies geht aus der Röntgenstrukturanalyse von 68 hervor. Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte aus Aminosäuren, Au_2Cl_6 und Thionylchlorid gleichen im NH-Bereich denen der Tetrachloroaurate 66 - 70. Damit ist eindeutig erwiesen, daß die Aminogruppe auch bei den vermeintlichen Aminosäurechlorid-Komplexen nicht an Gold koordiniert ist, sondern protoniert als primäres Ammoniumion vorliegt.

7.10.2 Die Carboxylgruppe

Alaniniumtetrachloroaurat 70 zeigt im Infrarotspektrum eine intensive Bande bei 1739 cm^{-1} und eine weniger intensive bei 1709 cm^{-1} für die Carbonylgruppe (Abb. 9).

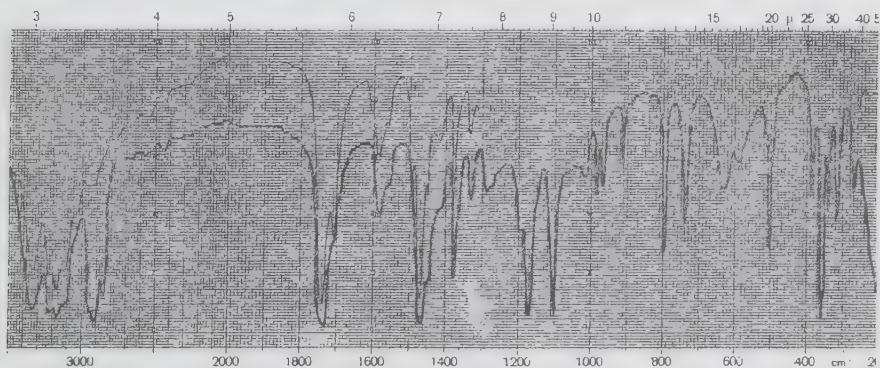
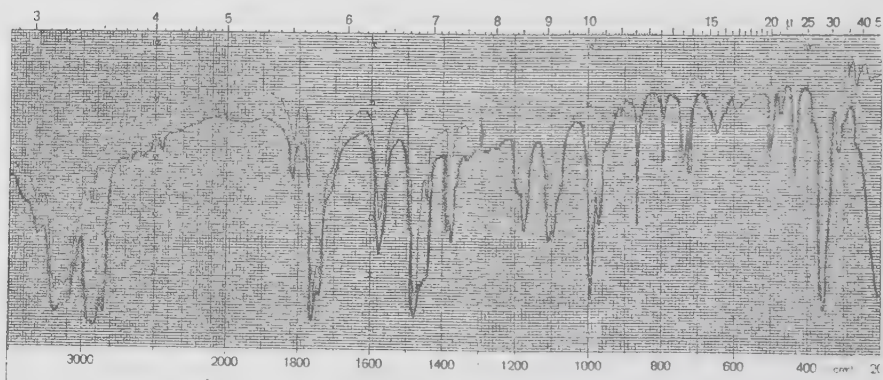


Abb. 9 IR-Spektrum von 70 in Nujol/Hostaflon-Verreibung

Die OH-Valenzschwingung ist als relativ scharfe, intensive Bande bei 3338 cm^{-1} zu sehen. Bei den Reaktionsprodukten von Glycin, Alanin (Abb. 10), Valin, Prolin, Phenylalanin und Serin mit Au_2Cl_6 in Thionylchlorid treten diese Absorptionen ebenfalls auf. Sie werden den Tetrachloroauratsalzen mit freier CO_2H -Gruppe zugeordnet.

Abb. 10

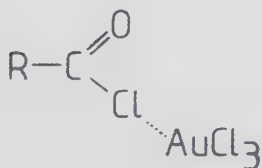


Im Fall von Phenylalanin und Serin sind dies die einzigen Banden im Carbonylbereich. Die Verbindungen der anderen genannten Aminosäuren haben zusätzlich eine starke Absorption bei 1770 cm^{-1} und eine schwächere bei 1830 cm^{-1} . Diese Banden sind bei der Glycin- und Alaninverbindung ungefähr gleich intensiv wie die Banden der CO_2H -Gruppe, bei dem Produkt mit Valin sind sie schwächer und bei Prolin sehr viel schwächer. Zwei durch etwa 60 cm^{-1} getrennte Banden im Bereich um 1800 cm^{-1} sind charakteristisch für Carbonsäureanhydride ¹⁴⁸⁾. Die beiden Absorptionen

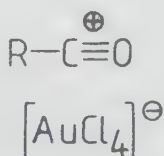
der Goldverbindungen sind möglicherweise Aminosäureanhydriden zuzuordnen. Symmetrische, d.h. aus zwei gleichen Aminosäuren bestehende Anhydride sind in der Literatur beschrieben ¹⁴⁹⁾. Allerdings sind dort die Aminosäuren durch einen Substituenten, z.B. einer Acylgruppe, am Stickstoffatom geschützt, während sie hier vermutlich in protonierter, Ammoniumform vorliegen. IR-spektroskopisch wurden N-Acylaminosäureanhydride bisher nicht untersucht.

Nach einer Vorschrift von Levine ¹⁵⁰⁾ synthetisiertes Alaninchlorid-hydrochlorid weist die Carbonylbande ebenfalls im diskutierten Bereich bei 1780 cm^{-1} auf. Die gleichzeitige Anwesenheit von Aminosäurechloriden ist daher möglich.

Bei den Reaktionsprodukten der Peptide Diglycin oder Triglycin mit Au_2Cl_6 und Thionylchlorid ist im IR-Spektrum neben den Banden für die Säure- und Amid-Carbonylgruppen eine scharfe Bande bei 1910 cm^{-1} zu sehen. Dieser Wellenzahlenbereich ist für Anhydride und gewöhnliche Säurechloride zu hoch. Es könnte sich um ein Lewis-Säure-Base-Addukt A



A

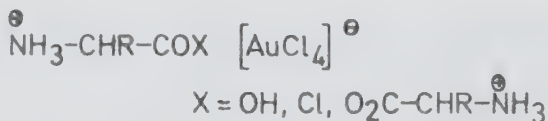


B

mit noch vorhandener Wechselwirkung zwischen dem Chlor- und dem Carbonylkohlenstoffatom handeln ^{151,152}).

Freie Acyliumionen B absorbieren im Dreifachbindungsereich bei etwa 2200 cm^{-1} . Sie werden im vorliegenden Fall ausgeschlossen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der Umsetzung von Au_2Cl_6 mit Aminosäuren oder Aminosäureestern in SOCl_2 stets Ammoniumsalze mit AuCl_4^- als Anion des Typs



entstehen.

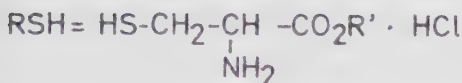
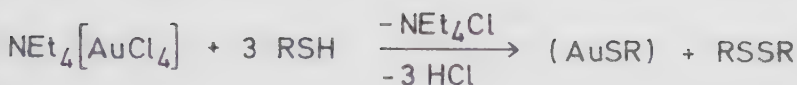
7.11 Umsetzung von Au_2Cl_6 mit Alaninethylester

Bei der Reaktion von Au_2Cl_6 mit Alaninethylester in Methanol wird Gold(III)chlorid bis zum Metall reduziert. Eine kurzzeitig durchlaufene farblose Zwischenstufe, vermutlich eine Au(I) -Verbindung, kann auch bei tiefen Temperaturen (-78°C) nicht abfangen werden.

7.12 Reaktion von $\text{NET}_4[\text{AuCl}_4]$ mit Cysteinesterhydrochloriden

Cysteinmethyl- und -ethylesterhydrochlorid reduzieren Tetra-chloroaurate(III) ebenso wie andere Verbindungen mit Thiolgruppen ¹²⁷⁻¹²⁹) zu den Gold(I)-thiokomplexen 73 und 74 (Gl. 25).

Das Reaktionsprodukt fällt als weißer Feststoff aus. Dieser ist völlig unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und daher wahrscheinlich polymer.



73: R' = Me

74: R' = Et

(Gl.25)

Zur vollständigen Reaktion sind drei Äquivalente des Thiol-Liganden erforderlich. Nur eines davon wird koordiniert, die anderen beiden dienen zur Reduktion des Goldes. Sie selbst werden zum Disulfid oxidiert.

Im ESCA-Spektrum von 73 ist neben einem schwachen Signal bei $\text{Au}(4f_{7/2}) = 83,0 \text{ eV}$ entsprechend metallischem Gold der für Gold in der Oxidationsstufe + I erwartete Peak bei $\text{Au}(4f_{7/2}) = 87,9 \text{ eV}$ zu sehen (143-145).

Die IR-Spektren von 73 und 74 (Tab. 31) zeigen im Bereich zwischen 400 und 300 cm^{-1} keine Bande, die einer $\text{V}(\text{Au-Cl})$ -Schwingung zuzuordnen wäre (153,154). Chlor ist demzufolge nicht an Gold koordiniert. Dies steht im Einklang mit der in (Gl. 25) formulierten polymeren Struktur der Verbindungen.

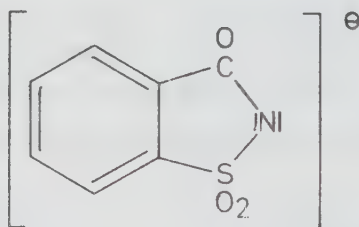
Tab. 31. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen 73 und 74 (fest in KBr)

Verbindung	ν (NH)	ν (C=O)	δ (NH)	ν (C-O)
<u>73</u>	2850ss (breit)	1740ss	1580s	1236ss
<u>74</u>	2900ss (breit)	1740ss	1580m	1257s

8. Sulfonamidokomplexe von Platin(II) und Palladium(II)

8.1 Komplexe mit cyclischen Sulfonamiden

Die wohl am besten untersuchten Komplexe mit cyclischen Sulfonamiden sind Verbindungen mit dem Saccharinanion A als Liganden¹⁵⁵⁻¹⁵⁹⁾



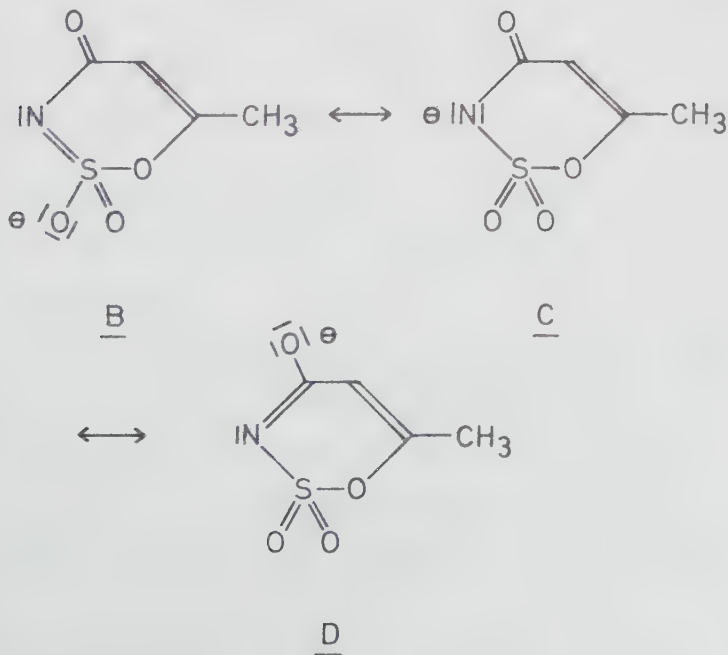
Die Bissaccharinato-Komplexe von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer(II) sind wohlcharakterisiert und wurden vor kurzem auch röntgenographisch gesichert¹⁶⁰⁾.

Saccharin steht als Süßstoff neben Cyclamat seit einigen Jahren in Verdacht, toxikologisch nicht unbedenklich zu sein. Als neue Süßstoffe wurden in den USA L-Aspartyl-L-phenylalaninmethylester

sowie von der Firma Hoechst AG die mit Saccharin strukturell eng verwandten Oxathiazinondioxide ¹⁶¹⁾ entwickelt. Darunter weist das Kaliumsalz des 3,4-Dehydro-6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxids besonders günstige Eigenschaften als neuer potentieller Süßstoff auf ¹⁶²⁾. Übergangsmetallkomplexe dieser Verbindung verdienen wegen ihres möglichen Auftretens im menschlichen Organismus Interesse.

8.1.1 Das 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxid-Anion als Komplexligand

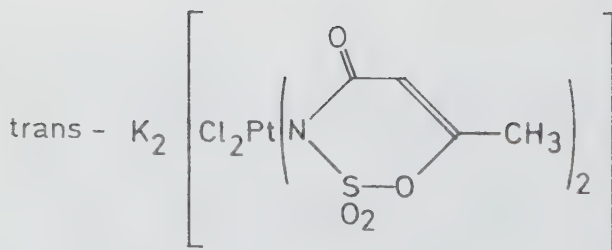
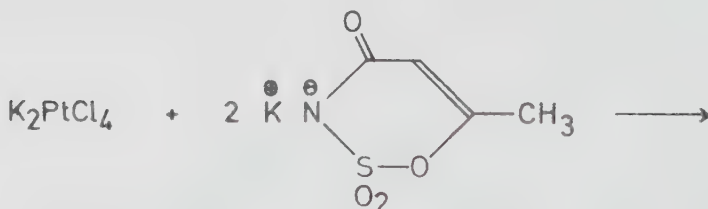
Das 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxid-Anion verfügt, wie anhand der mesomeren Grenzformeln B-D deutlich wird, über drei mögliche Koordinationsstellen. Die Sauerstoffatome der Sulfonylgruppe (B), das Stickstoffatom (C) und das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe (D).



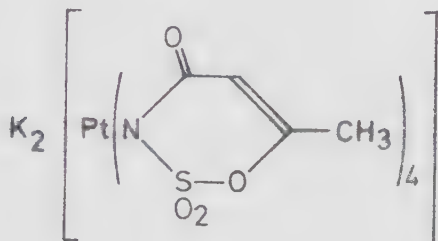
Demnach kann das Anion als einzähniger Ligand oder als zwei-
zähniger Ligand koordinieren. Das Kaliumsalz wurde röntgeno-
graphisch untersucht ¹⁶³⁾. Danach ist der Heterocyclus weit-
gehend planar. Die S-N- und S-O-Abstände haben starken Doppel-
bindungscharakter.

8.1.2 Komplexe von 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3K)-on-2,2-
dioxid mit Platin(II) und Palladium(II)

Bei der Reaktion von K_2PtCl_4 mit überschüssigem 6-Methyl-1,2,3-
oxathiazin-4(3K)-on-2,2-dioxid erhält man bei Raumtemperatur
Kalium-trans-dichlorobis[6-methyl-1,2,3-oxathiazinato-4-on-2,2-
dioxid]platinat(II) 75 als Hauptprodukt (Gl. 26).



Führt man die Reaktion bei erhöhter Temperatur durch, so werden alle vier Chloroliganden des Tetrachloroplatinat(II) unter Bildung von 76 substituiert



76

Die analoge Reaktion mit Na₂PdCl₄ liefert bereits bei Raumtemperatur Kalium-tetrakis(6-methyl-1,2,3-oxathiazinato-4-on-2,2-dioxid)palladat(II) 77.

Die Struktur der Verbindungen 75 - 77 wird aus IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet. Von Verbindung 75 wurde eine Röntgenstrukturanalyse ⁶⁷⁾ durchgeführt.

IR-Spektren (Tab. 32)

Die Zuordnung der Banden erfolgt durch Vergleich mit denen des freien Liganden ¹⁶⁴⁾. Im IR-Spektrum von 75 tritt für die Pt-Cl-Valenzschwingung nur eine Bande bei 328 cm⁻¹ auf. Dies läßt auf die trans-Stellung der Liganden schließen. Das cis-Isomere müßte wegen der geringeren Symmetrie zwei V(PtCl)-

Banden aufweisen.

Bei den Komplexen 75 - 77 treten die $V(CO)$ - und die $V(SO)_2$ -Banden bei höheren Frequenzen als im freien Anion 78 auf. Die Liganden koordinieren demnach nicht über die Sauerstoffatome der Carbonyl- oder Sulfonylgruppe, sondern über das Stickstoffatom. Dadurch wird im Liganden die Elektronenverteilung gemäß der mesomeren Grenzformel C begünstigt.

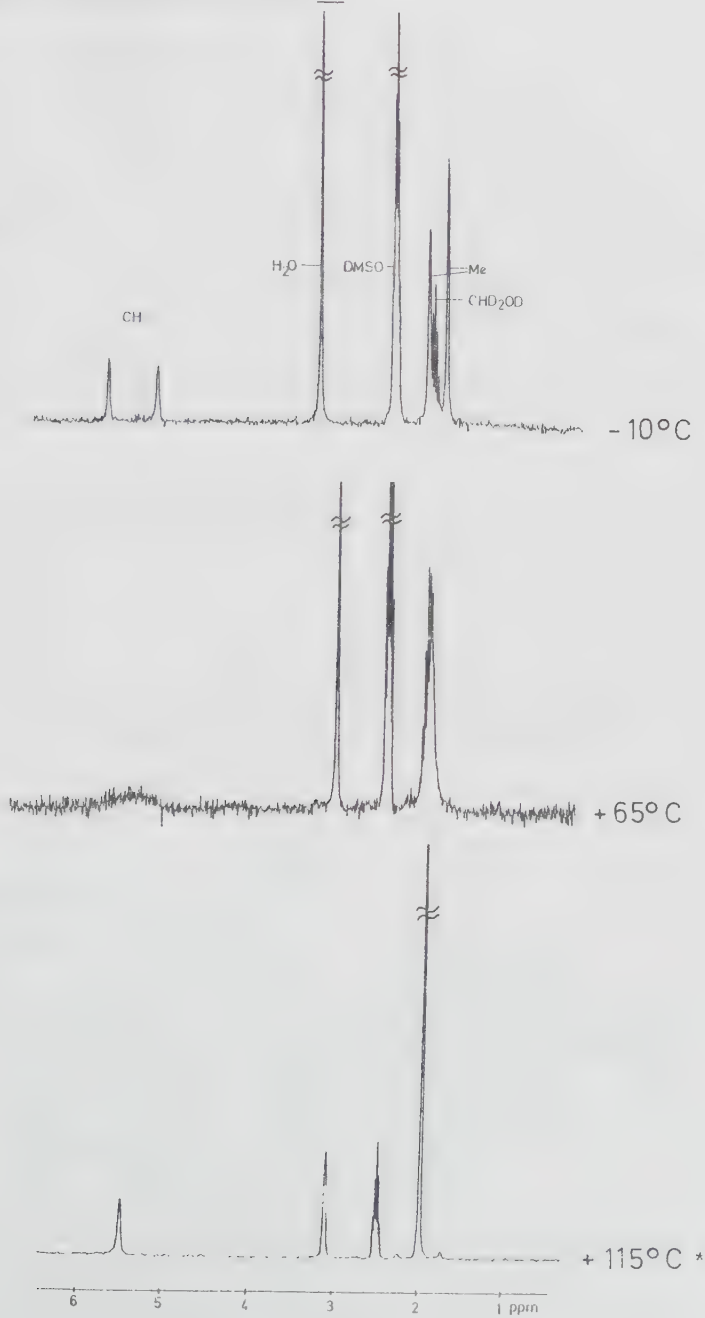
Tab. 32. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen 75 - 78 (fest in KBr)

Verbindung	$V(CO)$	$V_{as}(SO_2)$	$V_s(SO_2)$	$V(M-N)$	$V(M-Cl)$
<u>75</u>	1671ss	1313ss	1172ss	494w	328m
<u>76</u>	1658ss	1320ss	1188ss	483w	
<u>77</u>	1656ss	1320ss	1187ss	480w	
<u>78</u>	1654ss	1292ss	1176ss		

^1H -NMR-Spektren (Tab. 33)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 77 (Abb. 11) treten bei $-10^\circ C$ zwei Signale bei 5,88 und 5,31 ppm für das Vinylproton und zwei Signale bei 2,14 und 1,92 ppm für die Methylgruppe auf. Die Intensitäten der 4 Signale verhalten sich wie 1 : 1 : 3 : 3. Mit steigender Temperatur werden die Signale breiter. Bei $65^\circ C$ tritt Koaleszenz der Vinyl- und der Methylsignale ein. Im Spektrum sind nur zwei breite Resonanzen bei 5,53 und 2,00 ppm zu sehen. Bei weiterem Erhitzen werden aus den beiden breiten Resonanzen zwei scharfe Signale bei 5,60 und 2,03 ppm. Oberhalb von $160^\circ C$ zersetzt sich die Substanz spontan.

Abb. 11 ^1H -NMR-Spektren von 77



Da die Signale bei 5,31 und 1,92 ppm genau denen des freien Liganden entsprechen, wird vermutet, daß der Komplex 77 in Lösung unter Abspaltung von zwei Liganden dissoziiert. Dies wird durch portionsweise Zugabe von freiem Liganden zur NMR-Probe bewiesen. Mit steigender Konzentration des freien Liganden sinkt die Koaleszenztemperatur und die bei hohen Temperaturen scharfen Signale nähern sich denen des freien Liganden. Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 77 ist somit auf die Dissoziation des Komplexes und nicht auf eine Rotation der heterocyclischen Liganden um die Pt-N-Bindung ¹⁶⁵⁾ zurückzuführen.

Verbindung 76 kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur bei hohen Temperaturen vermessen werden. Das Spektrum gleicht dem von 77 bei hohen Temperaturen.

Tab. 33. ¹H-NMR-Daten (ppm) von 75 - 77
(Lösungsmittel als interner Standard)

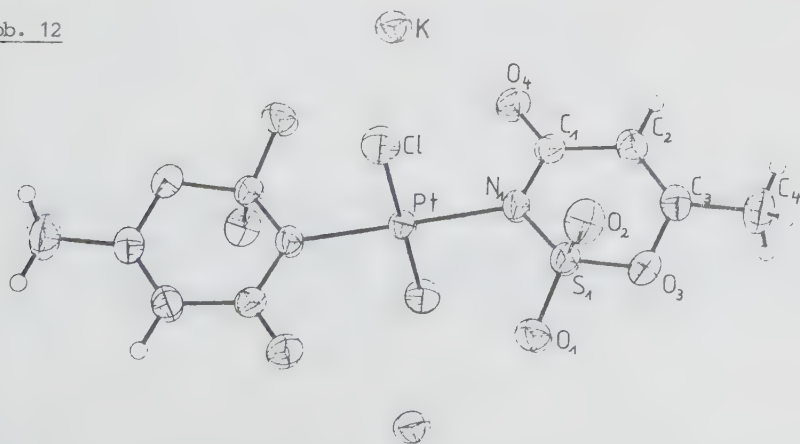
Verbindung	CH	CH ₃	Lösungsmittel
<u>75</u>	5,66 q	2,08 d	D ₂ O
<u>76</u>	5,54 *)	1,99 *)	d ₆ -DMSO (90°C)
<u>77</u>	5,88; 5,31 *)	2,14; 1,92 *)	d ₆ -DMSO/CD ₃ OD (-10°C)

*) Feinstruktur nicht aufgelöst.

Kristallstruktur von 75 (Abb. 12)

Die Röntgenstrukturanalyse ⁶⁷⁾ von 75 bestätigt die trans-Stellung der Liganden. Die Koordination der Oxathiazinonringe erfolgt jeweils über das Stickstoffatom. Beide Ringe stehen - wie häufig bei Komplexen mit Heterocyclen gefunden wird - senkrecht zur Koordinationsebene PtCl_2N_2 . Sie sind gegeneinander um 180° verdreht. Durch die Koordination ändern sich die Bindungsverhältnisse gegenüber dem freien Oxathiazinondioxid-Anion ¹⁶³⁾ nur geringfügig. Der Doppelbindungscharakter der S-N- und der N-C₁-Bindung nimmt ab; diese Bindungen werden im Vergleich zum freien Liganden um 5,7 bzw. 4,0 pm länger. Der $d\pi - p\pi$ Anteil der S-O₃-Bindung steigt, die Bindungslänge verringert sich um 4,1 pm. Nach wie vor ist der Heterocyclus weitgehend planar, wenn auch die Abweichung von der Planarität zugenommen hat. Dies ist auf die Abnahme des Doppelbindungscharakters der S₁-N₁- und N₁-C₁-Bindung zurückzuführen. Im Komplex ragen N₁ und S₁ 23,3 bzw. 82,5 pm (beim freien Liganden 12,5 bzw. 43,3 pm) aus der Ebene des Doppelbindungssystems C₁-C₂-C₃ heraus.

Abb. 12



Tab. 33. Wichtige Bindungsabstände (pm) von 75

Bindungsabstände des freien Liganden in eckigen
Klammern

Pt - Cl ₁	230,4(2)	Pt - N ₁	203,7(7)
S ₁ - N ₁	160,1(7); [154,4]	S ₁ - O ₁	143,2(7); [141,1]
S ₁ - O ₂	142,3(8); [142,6]	S ₁ - O ₃	158,3(6); [162,4]
N ₁ - C ₁	138,8(12); [134,8]	C ₁ - C ₂	144,8(13); [146,0]
C ₁ - O ₄	122,5(11); [123,9]	C ₂ - C ₃	135,1(13); [131,4]
C ₃ - C ₄	149,8(13); [149,0]	C ₃ - O ₃	138,7(12); [137,7]

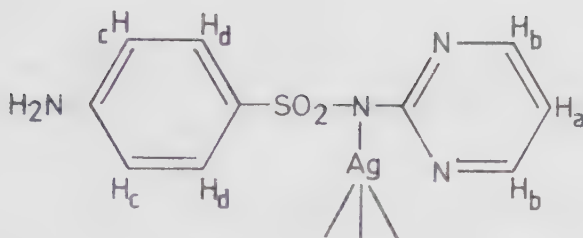
Tab. 34. Wichtige Bindungswinkel (Grad) von 75

Bindungswinkel des freien Liganden in eckigen
Klammern

Cl ₁ - Pt - N ₁	91,5(2)	N ₁ - Pt - Cl _{1a}	88,5(2)
Cl ₁ - Pt - Cl _{1a}	180,0(0)	N ₁ - Pt - N _{1a}	180,0(0)
C ₁ - N ₁ - S ₁	119,4(6); [122,9]	N ₁ - C ₁ - O ₄	119,6(8); [119,5]
N ₁ - C ₁ - C ₂	118,7(7); [118,6]	C ₁ - C ₂ - C ₃	122,1(9); [124,4]
C ₂ - C ₃ - C ₄	127,4(9); [128,4]	C ₂ - C ₃ - O ₃	121,1(8); [121,3]
C ₃ - O ₃ - S ₁	117,6(5); [118,7]	O ₃ - S ₁ - N ₁	104,2(4); [108,2]
O ₁ - S ₁ - O ₂	115,2(4); [113,7]		

8.2 Komplexe mit Sulfadiazin, einem offenkettigen Sulfonamid

Silberkomplexe des Sulfadiazins 79 finden in der Medizin als Antibiotika gegen Infektion von Brandwunden Verwendung ^{166,167}.

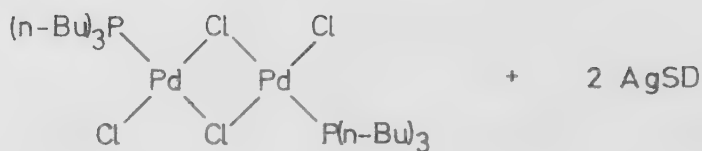


79

Silbersulfadiazin (AgSD) ist polymer gebaut ^{168,169}). Jedes Silberatom ist verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom umgeben. Die Donoratome gehören drei verschiedenen Sulfadiazin-Molekülen an. Aufgrund dieser Raumnetzstruktur ist Silbersulfadiazin in allen Lösungsmitteln schwerlöslich. Zur Zeit wird intensiv nach leichter löslichen Derivaten geforscht ¹⁷⁰⁻¹⁷²). Inzwischen sind Sulfadiazin-Komplexe von vielen Übergangsmetallen ¹⁷³) und seit kurzem auch von Platin bekannt. In den potentiell antitumoraktiven cis-Dichloroplatin(II)-Komplexen des Sulfadiazins ¹⁷⁴) wird dessen Funktion als Carrier-Molekül diskutiert.

8.2.1 Umsetzung von Silbersulfadiazin mit Di- μ -chloro-dichloro-bis(tri-n-butylphosphan)palladium(II) und -platin(II)

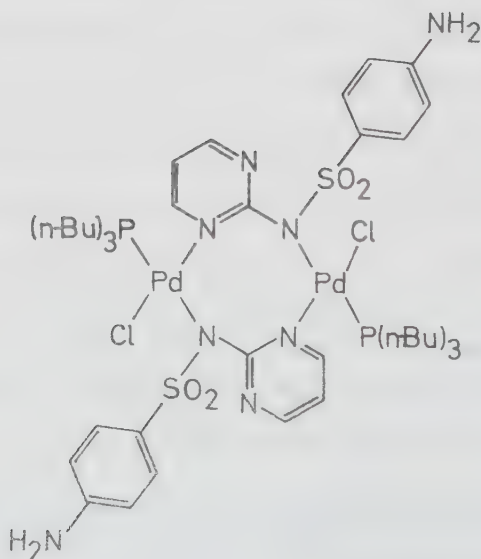
Silbersulfadiazin reagiert mit der chloroverbrückten Verbindung $(nBu_3P)_2Pd_2Cl_4$ 80 unter Spaltung der Chloro-Brücken und Substitution der beiden Chloratome zu Di- μ -(N,N')sulfadiazinato-dichlorobis(tri-n-butylphosphan)palladium(II) 81 (Gl. 27). Die analoge Platinverbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.



80

79

-2AgCl



81

(Gl.27)

Der dimere Charakter der Verbindung 81 folgt aus der Molmassenbestimmung (ber.: 1187; gef.: 1189). Die beiden Triäthylphosphanliganden sind für die gute Löslichkeit der Substanz in organischen Lösungsmitteln verantwortlich.

IR-Spektren

Die IR-spektroskopischen Daten von 81 sowie die von Silber-sulfadiazin 79 und freiem Sulfadiazin 82 ¹⁷³⁾ sind in Tab. 35 aufgeführt.

Im Bereich der NH-Streckschwingungen sind bei 81 zwei deutlich definierte Banden bei 3456 und 3363 cm^{-1} zu sehen. Dies ist typisch für die NH_2 -Gruppe. Da im diskutierten Bereich keine weitere Absorption auftritt, liegt das Sulfonamidstickstoffatom wie in 79 deprotoniert vor. Im Vergleich zum freien Liganden 82 sind die NH_2 -Banden geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Aminogruppe ist in 81 nicht koordiniert, da in diesem Fall eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zu erwarten wäre ¹⁷³⁾. Durch Koordination eines Sauerstoffatoms der SO_2 -Gruppe an Silber nimmt die Frequenz der $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingungen im Vergleich zu 82 drastisch ab. Bei 81 treten die Absorptionen der SO_2 -Gruppe im gleichen Bereich wie bei Sulfadiazin 82 auf; eine Bindung zwischen Palladium und Sauerstoff kann daher ausgeschlossen werden.

Tab. 35. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) von 79, 81 und 82
(fest in KBr)

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MCl})$
<u>79</u>	3392ss 3345ss	1230ss	1128ss		
<u>81</u>	3456m 3363s	1294s	1138ss	501vw	330m
<u>82</u>	3425 3355	1325	1155		

^1H - und ^{31}P -NMR Daten (Tab. 36)

Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit 79¹⁷⁰⁾. Aus der Nichtäquivalenz der beiden Protonen H_b folgt, daß eines der Pyrimidinstickstoffatome an Palladium koordiniert ist.

Das ^{31}P -NMR zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal bei 24,2 ppm.

Tab. 36. ^1H -NMR-Daten von 81

Protonen	chem. Verschiebung (ppm)
NH_2	5,32 (breit)
H_a	6,96 t
H_b	8,88 m; 8,29 m
H_c	5,91 d
H_d	6,34 d

(In d_6 -DMSO, mit TMS als internem Standard)

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Alle Reaktionen werden in Schlenkrohren unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel sind stickstoffgesättigt und nach den üblichen Methoden absolutiert¹⁷⁵⁾. Luftempfindliche, feste Reaktionsprodukte werden durch Zentrifugieren (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ, Osterode) von der Mutterlauge getrennt. Die Trocknung der Substanzen erfolgt im Ölpumpenvakuum oder im Vakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe.

1.2 Meßgeräte

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord Modell 137

Perkin-Elmer-Infrared-Spectrophotometer 297

Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325

NMR-Spektren: Varian EM360, A60, FT80

Jeol FX 90

Bruker WP 200

Röntgenstrukturanalysen: Syntex R3 Crystallographic System

Molmassebestimmungen: Mechrolab Dampfdruckosmometer (in CHCl_3
oder Aceton)

Schmelz(Zersetzungs)punkte: Meltemp, Fa. Laboratory Devices
(Cambridge), nicht korrigiert

Elementaranalysen: Die C,H,N,S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Universität München ausgeführt. Andere Analysen führte Fa. Pascher in Bonn aus.

1.3 Ausgangsverbindungen

Die Literaturzitate zur Darstellung nicht käuflicher Ausgangsverbindungen sind in den Reaktionsvorschriften angegeben. Alle Aminosäuren und Aminosäurederivate wurden von den Firmen Ega, Fluka, Merck und Sigma bezogen. Acesulfam-K wurde von der Firma Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

2. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.1

2.1 trans-Bis{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}kupfer(II) 12:

0,75 g (3,5 mmol) Bis(glycinato)kupfer(II)¹⁷⁷⁾ werden mit 6 ml absol. DMF und 3 ml (17,5 mmol) N,N-Dimethylformamiddiethylacetal versetzt und 3 d bei 60°C gerührt. Der violette Niederschlag wird 2mal mit je 10 ml absol. DMF und 2mal mit je 10 ml absol. Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.2 trans-Bis{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}nickel(II)

·2 H₂O 13 :

0,8 g (3,9 mmol) trans-Bis(glycinato)nickel(II)¹⁷⁶⁾ werden in 6 ml DMF suspendiert und mit 3,2 ml (18,7 mmol) N,N-Dimethylformamiddiethylacetal (Fa. EGA, 92%) versetzt. Nach 3 d Rühren bei 60°C engt man die dunkelgrüne Lösung im Vakuum zur Trockene ein, löst den öligen Rückstand in 13 ml CH₂Cl₂ und fällen das Reaktionsprodukt mit 30 ml nicht absolutem Ether. Der hellgrüne Niederschlag wird abzentrifugiert, 2mal mit je 10 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.3 trans-Bis{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}platin(II) 14a:

Eine Suspension von 0,2 g (0,6 mmol) trans-Bis(glycinato)platin(II)⁴⁾ in 10 ml DMF wird bei Raumtemp. 3 d mit Glaskugeln

kräftig gerührt. Danach wird die Suspension auf 75 - 80°C erhitzt, bei Erreichen dieser Temperatur gibt man 0,4 ml (3,2 mmol) N,N-Dimethylformamid dimethylacetal zu. Nach 9 h wird die Lösung filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der bräunliche Feststoff wird 4mal mit je 20 ml siedendem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.4 trans-Bis{N-[(dimethylamino)phenylmethyl]glycinato}platin(II) 14b:

0,5 g (1,5 mmol) trans-Bis(glycinato)platin(II) ⁴⁾ werden mit 7 ml absol. DMF und 1 ml N,N-Dimethylbenzamid dimethylacetal ¹⁷⁹⁾ versetzt und 7 d auf 80 - 90°C erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und über Nacht zum Abkühlen stehengelassen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird mit Aceton gewaschen und aus DMF umkristallisiert.

2.5 trans-Bis{N-[(dimethylamino)methyl]alaninato}platin(II) . DMF 14c:

0,4 g (1,1 mmol) trans-Bis(alaninato)platin(II) ¹⁷⁸⁾ werden in 10 ml DMF suspendiert, mit 0,8 ml (4,7 mmol) N,N-Dimethylformamid diethylacetal versetzt und 1 d bei 70°C gerührt. Nach Filtration wird die Lösung im Vakuum vollständig eingeeengt, der Rückstand 2mal mit je 10 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. 14c ist leichtlöslich in polaren organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

2.6 Chloro{N-[(dimethylamino)methyl]glycinato}(tri-n-butylphosphan)platin(II) 15a:

Zu 0,5 g (1,0 mmol) Chloro(glycinato)(tri-n-butylphosphan)pla-

tin(II)⁷⁵⁾ in 3 ml DMF wird 1 ml (8,0 mmol) N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (EGA, 92%) gegeben. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch im Vakuum bei 20°C zur Trockene eingedampft. Der Feststoff wird aus Ether umkristallisiert. Die blaßgelben, luftstabilen Nadeln werden mit wenig kaltem Ether gewaschen.

2.7 Chloro{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}(tri-n-butylphosphan)palladium(II) 15b:

0,5 g (1,2 mmol) Chloro(glycinato)(tri-n-butylphosphan)palladium(II)⁷⁵⁾ werden in 15 ml DMF gelöst und mit 0,5 ml (4,0 mmol) N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal versetzt. Nach 24 h wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 5 ml Pentan versetzt. Anschließend tropft man unter Rühren bis zur beginnenden Kristallisation Ether zu. Nach 15 min wird die flüssige Phase abpipetiert. Das hellgelbe Pulver wird 3mal mit je 5 ml Pentan gewaschen und aus Ether umkristallisiert.

2.8{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}(N',N'-dimethylbenzylamin-2-C,N')palladium(II) 16:

Eine Suspension von 0,5 g (1,6 mmol) Glycinato(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)palladium(II) 32¹⁸⁰⁾ in 30 ml DMF und 1,2 ml (7,0 mmol) N,N-Dimethylformamiddiethylacetal wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man die fast klare Lösung 10 min auf 60°C, filtriert und engt das Filtrat zur Trockene ein. Der weiße Rückstand wird 3mal mit je 6 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. 16 kann aus sehr wenig

Isopropanol umkristallisiert werden.

2.9 Kalium-cis-dichloro{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}-
platinat(II)-monohydrat 17:

0,5 g (1,3 mmol) Kalium-dichloro(glycinato)platinat(II) ⁶⁵⁾ werden in 6 ml DMF gelöst und mit 1,5 ml (12 mmol) N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal versetzt. Nach 10 d bei 40°C fällt man das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 40 ml Ether. Der Niederschlag wird abgetrennt und aus wenig Wasser umkristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden mit Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.10 trans-{3-(Dimethylamino)-N-[(dimethylamino)methylen]serinato}
to}{N-[(dimethylamino)methylen]glycinato}platin(II) 18:

0,5 g (1,5 mmol) trans-Bis(glycinato)platin(II) ¹⁷⁸⁾ werden in 5 ml DMF suspendiert. Bei 80°C gibt man innerhalb von 62 h portionsweise 1,2 ml (9,6 mmol) N,N-Dimethylformamiddimethylacetal zu. 10 h nach der letzten Zugabe wird die Reaktionslösung filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der zurückbleibende bräunliche Feststoff wird in 25 ml Aceton gelöst, filtriert und die Lösung mit 150 ml Ether versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt als gelber, hygroskopischer Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, 3mal mit je 25 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.11 trans-Bis(alanin)dichloroplatin(II) 19:

0,2 g (0,4 mmol) 14c werden 30 min in 3 ml konz. HCl auf 60°C erwärmt. Anschließend engt man die klare Lösung im Vakuum zur Trockene ein und pulverisiert den gelben, öligen Rückstand durch

Tab. 37. Analysendaten von 12 - 18 und 21

Ver- bindung	Farbe	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<u>12</u>	violett	189 (Zers.) 78	$C_{10}H_{18}N_4O_4Cu$ (321,8)	Ber. 37,32 Gef. 37,89	5,64 5,60	17,41 17,48
<u>13</u>	hellgrün	190 (Zers.) 70	$C_{10}H_{22}N_4O_6Ni$ (353,0)	Ber. 34,02 Gef. 34,25	6,28 6,63	15,87 15,96
<u>14a</u>	hellgelb	230 (Zers.) 62	$C_{10}H_{18}N_4O_4Pt$ (453,4)	Ber. 26,49 Gef. 26,12	4,00 4,27	12,36 12,27
<u>14b</u>	hellgelb	257 (Zers.) 60	$C_{22}H_{26}N_4O_4Pt$ (605,6)	Ber. 43,64 Gef. 43,80	4,33 4,58	9,25 9,40
<u>14c</u>	hellgelb	219 (Zers.) 73	$C_{15}H_{29}N_5O_5Pt$ (554,5)	Ber. 32,49 Gef. 32,44	5,27 5,27	12,63 12,61
<u>15a</u>	hellgelb	109-110 73	$C_{17}H_{36}ClN_2O_2PpPt$ (562,0)	Ber. 36,33 Gef. 36,67	6,46 6,80	4,98 4,95
<u>15b</u>	gelb	81-82 84	$C_{17}H_{36}ClN_2O_2PpPd$ (473,3)	Ber. 43,14 Gef. 43,74	7,67 7,74	5,92 5,99
<u>16</u>	weiß	170 (Zers.) 95	$C_{14}H_{21}N_3O_2Pd$ (369,7)	Ber. 45,48 Gef. 45,73	5,73 5,89	11,37 11,36
<u>17</u>	orange	175 (Zers.) 68	$C_5H_{11}Cl_2KN_2O_3Pt$ (452,3)	Ber. 13,28 Gef. 13,81	2,45 2,24	6,19 6,23
<u>18</u>	hellgelb	168 (Zers.) 85	$C_{13}H_{25}N_5O_5Pt$ (526,5)	Ber. 29,66 Gef. 29,40	4,79 4,96	13,30 a) 13,20
<u>21</u>	braun	216-217 45	$C_{18}H_{28}Cl_4N_2Pd$ (520,6)	Ber. 41,52 Gef. 40,95	5,42 5,62	5,38 5,25

a) Ber. Pt 37,06 O 15,19 Gef. Pt 37,3 O 15,1

Verrühren mit Ether.

2.12 trans-Bis(alaninethylester)dichloroplatin(II) 20:

Eine Lösung von 0,2 g (0,4 mmol) 14c in 5 ml Ethanol wird zum Sieden erwärmt. Dann leitet man langsam ca. 30 min trockenes HCl durch die Lösung. Man erwärmt weitere 30 min und engt zur Trockene ein. Durch langes Verrühren mit Ether (16 h) wird der blaßgelbe Rückstand pulverisiert.

2.13 Dimethylbenzylammonium-tetrachloropalladat 21 und
Glyciniumethylester-tetrachloropalladat 22:

0,3 g (0,8 mmol) 16 werden wie unter 2.12 beschrieben mit Ethanol und HCl zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das erhaltene braune Pulver ist ein Gemisch aus 21 und 22. Die Substanzen werden durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Ethanol voneinander getrennt. 21 kristallisiert zuerst aus.

3. Umsetzung aus Abschnitt 2.2

3.1 Reaktion von trans-Dichlorobis(glycin)platin(II) 23 mit
N,N-Dimethylformamiddimethylacetal

0,2 g (0,5 mmol) trans-Dichlorobis(glycin)platin(II) 23 ¹⁸¹⁾ wird in 4 ml DMF gelöst und mit 0,2 ml (1,6 mmol) N,N-Dimethylformamiddimethylacetal versetzt. Der weiße Niederschlag wird sofort abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.3

4.1 Dichloro{bis-N-[(dimethylamino)methylen]ethylendiamin} kobalt(II) 25:

Methode A:

0,8 g (2,5 mmol) Bis(ethylendiamin)glycinatokobalt(III)di-chlorid ¹⁸²⁾ wird in 6 ml DMF suspendiert, mit 2,1 ml (12,2 mmol) N,N-Dimethylformamiddiethylacetal versetzt und 5 d bei 60°C gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich dabei von ziegelrot nach tiefblau. Man filtriert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der blaue ölige Rückstand wird durch Verrühren mit Ether pulverisiert und aus Isopropanol umkristallisiert. 25 kristallisiert beim langsamen Abkühlen der Lösung in tiefblauen Nadeln aus.

Methode B:

0,4 g (3,1 mmol) wasserfreies CoCl_2 wird in 5 ml EtOH gelöst, mit 0,22 ml (3,1 mmol) Ethylendiamin und 1,2 ml (7,0 mmol) N,N-Dimethylformamiddiethylacetal gelöst und 5 d bei 60°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Methode A beschrieben. Beim Umkristallisieren aus Isopropanol wird 25 als dunkelblaues Pulver erhalten.

4.2 Dichloro(ethylendiamin)bis-N,N-dimethylformamidkobalt(II)-chlorid 26:

Eine Lösung von 0,1 g (0,3 mmol) 25 in 30 ml nicht absolutem Chloroform wird mit 0,1 ml EtOH versetzt und unter CO-Atmosphäre 2,5 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150, Original Hanau, mit wassergekühltem Tauchrohr aus Quarz) bestrahlt. Während der Bestrahlung leitet man langsam CO in die Lösung ein.

Der hellblaue Niederschlag 26 wird abzentrifugiert, 3mal mit je 3 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. 26 ist leichtlöslich in Methanol und Wasser.

Tab. 38. Analysenwerte von 25 und 26

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<u>25</u>	dunkelblau	277 (Zers.) B: 88	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ Co (300,1)	Ber. 32,02 Gef. 32,02	6,05 5,92	18,67 18,68
<u>26</u>	hellblau	250 91	C ₈ H ₂₂ Cl ₃ N ₄ O ₂ Co (371,6)	Ber. 25,86 Gef. 25,90	5,97 5,40	15,08 14,93

5. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.4

5.1 trans-Bis{N-[(methoxy)methylen]glycinato}platin(II) 27:

0,5 g (1,0 mmol) trans-Dibromobis(glycinato)platin(IV)⁸¹⁾ werden in 10 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 0,9 ml (5,3 mmol) N,N-Dimethylformamiddiethylacetal wird 5 d bei 40°C gerührt. Das weiße feinkristalline Reaktionsprodukt wird abzentrifugiert, zuerst 2mal mit je 5 ml DMF, danach 3mal mit je 3 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus Wasser kristallisiert 27 in farblosen Nadeln aus.

5.2 trans-Bis{N-[(ethoxy)methylen]glycinato}platin(II) 28:

Ansatz und Aufarbeitung erfolgen analog zu 5.1, jedoch wird N,N-Dimethylformamiddiethylacetal anstelle des Dimethylacetals eingesetzt. Umkristallisieren des farblosen Produkts ist nicht erforderlich.

Zur Darstellung von 27 und 28 kann auch von Bis(glycinato) diiodoplatin(IV) ausgegangen werden. Die Reaktion ist nach 15 min bei Raumtemperatur vollständig. Gegenüber der Synthese aus Dibromobis(glycinato)platin(IV) sind die Ausbeuten etwas geringer.

5.3 trans-Tetrabromobis{N-[(ethoxy)methylen]glycin}platin(IV) 29

Zu einer Suspension von 0,25 g (0,5 mmol) 28 in 5 ml Et₂O gibt man 0,1 ml (2 mmol) Brom, rührt 30 min bei Raumtemperatur und leitet dann weitere 30 min langsam HBr ein. Der orange Feststoff wird abzentrifugiert, 3mal mit je 5 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Tab. 39. Analysendaten von 27 - 29

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<u>27</u>	farblos	274-275 (Zers.) 61	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ Pt (427,3)	Ber. 22,49 Gef. 22,94	2,83 3,06	6,56 6,60
<u>28</u>	farblos	260-265 (Zers.) 78	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₆ Pt (455,3)	Ber. 26,38 Gef. 26,76	3,54 3,74	6,15 6,28
<u>29</u>	orange	175 (Zers.) 58	C ₁₀ H ₁₈ Br ₄ N ₂ O ₆ Pt (777,0)	Ber. 15,46 Gef. 15,85	2,34 2,54	3,61 3,60

6. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 3

6.1 Synthese von Threonin durch Reaktion von $\text{Cl}(\text{n-Bu}_3\text{P})\text{Pt}(\text{glyO})$ 30 mit Acetaldehyd

0,25 g (0,5 mmol) 30⁷⁵⁾ werden in 6 ml THF suspendiert, mit 0,07 g (0,5 mmol) Lithiumtetramethylpiperidid und 0,16 ml (3,0 mmol) Acetaldehyd versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab. Zum braunen, öligen Rückstand gibt man eine Spatelspitze Pd-Aktivkohle sowie 10 ml konz. HCl und erwärmt auf 70-80°C. Unter starkem Rühren wird 40 min ein kräftiger Wasserstoffstrom eingeleitet. Anschließend filtriert man das zähe schwarze Öl ab und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit einem Aminosäureanalysator (Durrum 500) untersucht.

6.2 Darstellung von Glycinato(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)- palladium(II) 32

Zu 2,0 g (3,6 mmol) Di- μ -chlorobis(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)dipalladium(II) 31¹⁸³⁾ wird eine Lösung von 1,6 g (14,5 mmol) Kaliumglycinat in 4 ml H₂O gegeben. Nach 10 min kräftigem Rühren bei Raumtemperatur saugt man den farblosen Niederschlag ab, wäscht ihn 3mal mit wenig eiskaltem Wasser, 2mal mit je 5 ml EtOH und zuletzt mit 5 ml Et₂O. 32 kann aus viel heißem Wasser umkristallisiert werden.

6.3 Darstellung von (N,N-Dimethylbenzylamin-2-C,N)sarkosinato- palladium(II) $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 33

Verbindung 33 wird wie in 6.2 beschrieben aus der chloroverbrückten Verbindung 31 und Kaliumsarkosinat dargestellt und

gereinigt. Die Reaktionszeit beträgt jedoch 4 h.

6.4 Darstellung von Alaninato(N,N-dimethylbenzylamin-2-C,N)-
palladium(II) · H₂O 34

Die Darstellung von 34 erfolgt analog zu der von 32 und 33.
Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur erhält man eine klare,
farblose Lösung, aus der beim Einengen 34 ausfällt.

6.5 Darstellung von N-(Methylen)glycinato(N',N'-Dimethylbenzamin-
2-C,N')palladium(II) · H₂O 35

0,1 g (0,3 mmol) 32 wird mit 1 ml 40%iger, wäßriger Formalde-
hyd-Lösung versetzt und 1 min bei Raumtemperatur gerührt. Nun
gibt man 1 ml H₂O zu und rührt eine weitere Minute bei 40°C.
Sofort danach wird die klare, gelbliche Lösung filtriert und
2 h ruhig stehen gelassen. Bereits nach wenigen Minuten begin-
nen erste farblose Kristalle von 35 auszufallen. Das Reaktions-
produkt wird in einer Fritte gesammelt, 2mal mit kaltem Wasser
gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.6 Synthese von Serin bzw. Threonin durch Reaktion von 35
mit Formaldehyd bzw. Acetaldehyd

Zu 0,13 ml (1,7 mmol) einer 40%igen, wäßrigen Formaldehydlösung
[bzw. 0,10 ml (1,7 mmol) Acetaldehyd] werden 5 ml H₂O gegeben.
Die Lösung wird mit 2n NaOH auf PH = 9 eingestellt, mit 0,2 g
35 versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt
das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 5 ml konz.
HCl auf und gibt eine Spatelspitze Pd-Aktivkohle zu. Bei 60°C
wird 20 min ein kräftiger H₂-Strom eingeleitet. Anschließend
filtriert man und engt das Filtrat zur Trockene ein. Im Rück-

stand wird Serin bzw. Threonin mit einem Aminosäureanalysator (Durrum 500) nachgewiesen.

Tab. 40. Analysendaten von 32 - 35

Verbindung	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
<u>32</u>	208 (Zers.)	$C_{11}H_{16}N_2O_2Pd$	Ber. 41,99	5,13	8,90
	83	(314,7)	Gef. 41,30	5,26	8,86
<u>33</u>	218 (Zers.)	$C_{12}H_{20}N_2O_3Pd$	Ber. 41,57	5,81	8,08
	78	(346,7)	Gef. 41,34	5,90	8,02
<u>34</u>	225 (Zers.)	$C_{12}H_{20}N_2O_3Pd$	Ber. 41,57	5,81	8,08
	71	(346,7)	Gef. 41,43	5,72	8,04
<u>35</u>	175 (Zers.)	$C_{12}H_{18}N_2O_3Pd$	Ber. 41,81	5,26	8,13
	90	(344,7)	Gef. 42,13	5,36	8,10

7. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 4

7.1 Bis[N-(Pyruvyliden)glycinato]platin(II) 37

0,2 g (0,5 mmol) K_2PtCl_4 , 0,11g (1 mmol) Natriumpyruvat und 0,07 g (1 mmol) Glycin werden in einem Gemisch aus 1 ml H_2O und 0,15 ml EtOH gelöst und 14 h bei 40°C gerührt. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch auf -5°C ab, rührt 15 min bei dieser Temperatur und zentrifugiert den gelbgrünen Niederschlag ab. Dieser wird nach Trocknen im Vakuum aus viel Wasser umkristallisiert. Die gelben Nadeln werden abgesaugt, der Reihe nach mit H_2O , EtOH und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.2 Kalium-[N-(pyruvyliden)- β -alaninato]chloroplatinat(II) 39

0,5 g (1,2 mmol) K_2PtCl_4 , 0,11 g (1,2 mmol) β -Alanin und 0,13 g (1,2 mmol) Natriumpyruvat werden in 3,5 ml H_2O gelöst und 17 h bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen im Eisbad wird der gelbgrüne Niederschlag abzentrifugiert und aus wenig H_2O umkristallisiert. Die gelben Nadeln werden mit wenig kaltem H_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.3 Chloro[N-(pyruvyliden)histidinmethylester]palladium(II) 38

und Komplexe vom Typ Bis[N-(pyruvyliden)glycinderivat]platin(II) und -palladium(II) 40 - 48

0,21 g (0,5 mmol) K_2PtCl_4 (40, 41, 43 - 47) bzw. 0,15 g (0,5 mmol) Na_2PdCl_4 (38, 42, 48), 0,22 g (2 mmol) Natriumpyruvat und 1 mmol des jeweiligen Aminosäurederivats (38: 0,24 g hisOMe $\cdot$ 2HCl, 40: 0,13 g glyOMe $\cdot$ HCl, 41 und 42: 0,14 g glyOEt $\cdot$ HCl, 43: 0,34 g glyOBz $\cdot$ p-tol. SO_3H , 44: 0,17 g glyOtBu $\cdot$ HCl, 45: 0,11 g glyNH₂ $\cdot$ HCl, 46: 0,13 g glyglyOH, 47 und 48: 0,20 g glyglyOEt $\cdot$ HCl) werden in 2 ml H_2O gelöst. Man gibt 0,2 ml EtOH zu, filtriert und läßt die rote Lösung bei Raumtemperatur stehen. Nach 3-5 d werden die gelben, kristallinen Reaktionsprodukte abgesaugt, zuerst 3mal mit H_2O , dann 2mal mit EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zusätzlich wird 38 aus Acetonitril und 42 aus Aceton umkristallisiert. 45 kristallisiert aus DMF als Addukt 45 $\cdot$ 2DMF aus.

7.4 Glyciniummethylester-tetrachloroplatinat(II) 49

0,2 g (0,4 mmol) 37 werden wie unter 2.12 beschrieben mit Ethanol und HCl umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei fällt 49 als rosa Pulver an.

Tab. 41. Analysendaten von 37 - 49

Ver- bindung	Farbe	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<u>37</u>	kräftig	193 (Zers.)	$C_{10}H_{12}N_2O_8Pt$ (483,3)	Ber.	24,85	2,50 5,80
	gelb	56		Gef.	24,52	2,53 5,83
<u>38</u>	gelb-	238 (Zers.)	$C_{10}H_{12}ClN_3O_4Pd$ (380,1)	Ber.	31,60	3,18 11,06
	orange	73		Gef.	30,96	3,18 11,20
<u>39</u>	kräftig	265 (Zers.)	$C_6H_7ClKNO_4Pt$ (426,8)	Ber.	16,89	1,65 3,28
	gelb	63		Gef.	17,35	1,58 3, 7
<u>40</u>	kräftig	239-240 (Zers.)	$C_{12}H_{16}N_2O_8Pt$ (511,4)	Ber.	28,19	3,15 5,48
	gelb	65		Gef.	27,72	2,80 5,42
<u>41</u>	kräftig	204 (Zers.)	$C_{14}H_{20}N_2O_8Pt$ (539,4)	Ber.	31,17	3,74 5,19
	gelb	78		Gef.	30,62	3,63 5,10
<u>42</u>	gelb	181-182 (Zers.)	$C_{14}H_{20}N_2O_8Pd$ (450,7)	Ber.	37,31	4,47 6,22
		76		Gef.	37,78	4,59 6,14
<u>43</u>	kräftig	173 (Zers.)	$C_{24}H_{24}N_2O_8Pt$ (663,6)	Ber.	43,44	3,65 4,22
	gelb	60		Gef.	43,20	3,07 4,08
<u>44</u>	gelb	263 (Zers.)	$C_{18}H_{28}N_2O_8Pt$ (595,5)	Ber.	36,30	4,74 4,70
		59		Gef.	35,62	4,17 4,71
<u>45</u>	hell-	334 (Zers.)	$C_{10}H_{14}N_4O_6Pt$ (481,3)	Ber.	24,95	2,93 11,64
	gelb	72		Gef.	24,60	2,98 11,46
<u>46</u>	gelb	279 (Zers.)	$C_{14}H_{20}N_4O_{11}Pt$ (615,4)	Ber.	27,32	3,28 9,10
		75		Gef.	27,18	3,06 9,02
<u>47</u>	kräftig	240 (Zers.)	$C_{18}H_{26}N_4O_{10}Pt$ (653,5)	Ber.	33,08	4,01 8,57
	gelb	86		Gef.	32,72	4,10 8,43
<u>48</u>	gelb	184-185 (Zers.)	$C_{18}H_{26}N_4O_{10}Pd$ (564,8)	Ber.	38,28	4,64 9,92
		80		Gef.	38,01	4,85 9,72
<u>49</u>	rosa	130	$C_8H_{20}Cl_4N_2O_4Pt$ (545,2)	Ber.	17,63	3,70 5,14
		64		Gef.	17,66	3,36 5,16

7.5 trans-Dichlorobis(glycinethylester)palladium(II) 50

50 entsteht bei der Darstellung von 42 (Abschnitt 7.3) als Nebenprodukt. Rohes 42 wird in siedendem Aceton gelöst. Die Lösung wird filtriert und bei Raumtemperatur im offenen Erlenmeyer-Kolben stehen gelassen. Bei langsamem Abdunsten des Lösungsmittels scheiden sich orange Kristalle von 50 zuerst ab.

8. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 5

8.1 trans-Bis(aminoacidato)nitrosylplatin-Komplexe 51 - 56

Eine Suspension von 1,0 mmol der trans-Aminosäurebischelatlplatin(II)-Komplexe (51, 52: 0,34 g $\text{Pt}(\text{glyO})_2^{178}$); 53-55: 0,37 g $\text{Pt}(\text{alaO})_2^{178}$); 56: 0,45 g $\text{Pt}(\text{clenO})_2^{18}$) in 10 ml CH_3CN wird auf -20°C gekühlt und mit 1,5 mmol NO^+X^- (51, 53: 0,18 g NOBF_4 ; 52, 54, 56: 0,27 g NOPF_6 ; 55: 0,40 g NOSbF_6) versetzt. Es entstehen sofort klare, tiefblaue Lösungen aus denen nach etwa 10 min die hellblauen Produkte ausfallen. Man rührt weitere 20 min bei -20°C , zentrifugiert die Niederschläge in der Kälte ab, wäscht sie 2mal mit je 5 ml CH_3CN (-20°C) und trocknet sie bei derselben Temperatur im Vakuum.

9. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 5.1

9.1 trans-Cl₂Pt(glyO)₂ · 2DMF 57, trans-Br₂Pt(glyO)₂ · 2DMF 58 und trans-I₂Pt(glyO)₂ · 1,5DMF 59

Methode A:

0,17 g (0,3 mmol) 52 werden bei -20°C in 3 ml DMF gelöst und sofort mit 1 mmol LiHal (57: 0,04 g LiCl ; 58: 0,09 g LiBr ; 59: 0,13 g LiI) versetzt. Man entfernt das Kühlbad und rührt 1 h

Tab. 42. Analysendaten von 51 - 56

Ver- bindung	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)		C	Analyse H	N
<u>51</u>	80	$C_4H_8BF_4N_3O_5Pt$ (460,0)	Ber.	10,44	1,75	9,13
			Gef.	9,93	2,07	9,18
<u>52</u>	68	$C_6H_{11}F_6N_4O_5PPt$ (559,2)	Ber.	12,89	1,98	10,02
			Gef.	13,69	2,23	9,86
<u>53</u>	89	$C_7H_{13,5}BF_4N_{3,5}O_5Pt$ (508,6)	Ber.	16,53	2,68	9,64
			Gef.	16,59	2,57	9,83
<u>54</u>	73	$C_8H_{15}F_6N_4O_5PPt$ (587,3)	Ber.	16,36	2,57	9,54 ^{a)}
			Gef.	16,24	2,84	9,30
<u>55</u>	59	$C_7H_{13,5}F_6N_{3,5}O_5SbPt$ (657,5)	Ber.	12,79	2,07	7,46
			Gef.	13,50	2,24	7,53
<u>56</u>	88	$C_{12,5}H_{20,75}F_6N_{3,25}O_5PPt$ (636,6)	Ber.	23,58	3,29	7,15
			Gef.	23,65	3,67	7,07

a) Ber. F 19,4 O 13,6 P 5,27 Pt 33,2
 Gef. F 20,4 O 15,1 P 5,55 Pt 33,3

bei Raumtemperatur. Beim Einengen der Lösung im Vakuum fällt das Addukt aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, 3mal mit je 2 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Methode B:

Man löst die nach Wallin ⁸¹⁾ dargestellten Komplexe trans-Hal₂Pt(glyO)₂ bei 100°C in der eben erforderlichen Menge DMF, läßt abkühlen und entfernt weitgehend das Lösungsmittel im Vakuum. Die ausgefallenen DMF-Addukte 57 - 59 werden abzentrifugiert, 3mal mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Tab. 43. Analysendaten von 57 - 59

Ver- bindung	Farbe	Ausbeute	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<u>57</u>	hellgelb	88	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₆ Pt (560,3)	Ber. 21,44 Gef. 21,30	3,96 3,98	10,00 10,00
<u>58</u>	intensiv gelb	90	C ₁₀ H ₂₂ Br ₂ N ₄ O ₆ Pt (649,2)	Ber. 18,50 Gef. 18,67	3,42 3,49	8,63 8,54
<u>59</u>	braun	76	C _{8,5} H _{18,5} I ₂ N _{3,5} O _{5,5} Pt (706,7)	Ber. 14,45 Gef. 15,21	2,64 2,66	6,94 6,99

10. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 6

10.1 Trans-Pt(NH₂CH₂COO)₂ 24 wurde nach Pinkard et al. ¹⁷⁸⁾ erhalten. Zur Darstellung der deuterierten Verbindung wurde Glycin durch zweimaliges Umkristallisieren aus D₂O deuteriert und in D₂O nach obiger Vorschrift umgesetzt.

10.2 Cis-Pt(NH₂CH₂COO)₂ 63, dargestellt nach Volshtein ¹⁸¹⁾ sowie Hydes et al ¹⁸⁴⁾, wurde durch Erhitzen (5 h) unter Rückfluß in

D₂O deuteriert. Das D₂O wurde anschließend im Vakuum abgezogen und der Vorgang nochmals wiederholt.

¹⁵N-Glycin (mit 10 bzw. 95% ¹⁵N) wurde von VEB Berlin-Chemie bezogen.

11. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 7

11.1 Reaktion von Aminosäuren und Aminosäurederivaten mit

Au₂Cl₆ in Thionylchlorid:

NH₃-CHR-CO₂R' [AuCl₄] 66 - 69 und

hisOMe · 2HCl · H₃O[AuCl₄] 72

0,24 g (0,4 mmol) Au₂Cl₆¹⁸⁵⁾ werden in 10 ml SOCl₂ suspendiert, mit 1,9 Äquivalenten (0,76 mmol) der Aminosäure oder des -derivats (66: 0,10 g glyOMe · HCl; 67: 0,11 g glyOEt · HCl; 68: 0,11 g alaOMe · HCl; 69: 0,12 g alaOEt · HCl; 72: 0,18 g hisOMe · 2HCl) versetzt und 30 h unter Lichtausschluß gerührt. Die intensiv gelben Reaktionsprodukte werden von der orange gefärbten Lösung abzentrifugiert, 2mal mit je 3 ml SOCl₂, dann 2mal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reaktionsprodukte können, falls nötig, durch Auflösen in viel Ether und anschließendes Fällern mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden.

11.2 alaOH · HAuCl₄ 70

Zu 0,24 g (0,4 mmol) Au₂Cl₆ in 10 ml CH₂Cl₂ gibt man 0,1 g (0,76 mmol) Alaninhydrochlorid und rührt 10 h unter Lichtausschluß. Die Suspension wird im Vakuum zur Trockene eingeengt. Den gelbgrünen Rückstand löst man in 15 ml Et₂O, filtriert und fällt das

Tab. 44. Analysendaten von 66 - 74

Ver- bindung	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (%)			Leitfähigkeit (DMSO) -1 cm ² mol ⁻¹
			C	H	N	
<u>66</u>	97-99 85	C ₃ H ₈ Cl ₄ NO ₂ Au (428,9)	Ber. 8,40 Gef. 8,50	1,88 1,90	3,27 3,26	28,8
<u>67</u>	105-106 91	C ₄ H ₁₀ Cl ₄ NO ₂ Au (442,9)	Ber. 10,85 Gef. 10,65	2,28 2,15	3,16 3,09	29,1
<u>68</u>	123 (Zers.) 79	C ₄ H ₁₀ Cl ₄ NO ₂ Au (442,9)	Ber. 10,85 Gef. 10,40	2,28 2,18	3,16 3,09	28,0 (120 Aceton)
<u>69</u>	92-93 83	C ₅ H ₁₂ Cl ₄ NO ₂ Au (456,9)	Ber. 13,14 Gef. 13,26	2,65 2,60	3,07 3,13	34,3
<u>70</u>	138-139 (Zers.) 54	C ₃ H ₈ Cl ₄ NO ₂ Au (428,9)	Ber. 8,40 Gef. 8,37	1,88 2,44	3,27 3,22	41,5
<u>71</u>	77-78 70	C ₄ H ₁₃ Cl ₈ NO ₃ Au ₂ (800,7)	Ber. 6,00 Gef. 6,15	1,64 1,62	1,75 1,75	50,7
<u>72</u>	140-141 95	C ₇ H ₁₆ Cl ₆ N ₃ O ₃ Au (599,9)	Ber. 14,01 Gef. 14,93	2,69 2,46	7,00 7,11	56,1
<u>73</u>	183 (Zers.) 73	(C ₄ H ₉ ClNO ₂ SAu) _n (367,6) _n	Ber. 13,07 Gef. 12,88	2,47 2,48	3,81 3,75	a)
<u>74</u>	189-190 (Zers.) 68	(C ₅ H ₁₁ ClNO ₂ SAu) _n (381,6) _n	Ber. 15,74 Gef. 15,57	2,91 3,05	3,67 3,57	b)

a) Ber. S 8,72 Gef. S 8,40

b) Ber. S 8,40 Gef. S 8,06

Reaktionsprodukt mit 35 ml CCl_4 . Der hellgelbe Niederschlag wird abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

11.3 glyOEt · H[AuCl₄] · H₃O[AuCl₄] 71

0,25 g (0,41 mmol) Au_2Cl_6 werden vorgelegt und mit einer Suspension von 0,11 g (0,78 mmol) Glycinethylesterhydrochlorid und 0,09 g (0,78 mmol) Natriumpyruvat in 10 ml SOCl_2 versetzt. Nach 24 h Rühren im abgedunkelten Gefäß bei Raumtemperatur wird die klare gelbe Lösung in ein Schlenkrohr filtriert. Durch Ankratzen der Glaswand kristallisiert 71 spontan aus. Der gelbe Feststoff wird abzentrifugiert, mit 3 ml SOCl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. 71 kann aus etherischer Lösung (15 ml) durch Zugabe von CCl_4 (35 ml) gefällt werden.

11.4 (AuSCH₂-CH(NH₂)-CO₂R)_n- 73 und 74

Eine Lösung von 0,40 g (0,85 mmol) $\text{NET}_4[\text{AuCl}_4]$ ¹⁵⁴ in 4 ml Methanol wird mit 2,55 mmol Cysteinesterhydrochlorid (73:0,44 g cysOMe · HCl; 74: 0,47 g cysOEt · HCl) versetzt. Nach 10 min wird der farblose Niederschlag abgesaugt, 3mal mit je 5 ml MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Produkte sind schwerlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

12. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 8

12.1 Kalium-trans-dichlorobis(6-methyl-1,2,3-oxathiazinato-4-on-2,2-dioxid)platinat(II) 75

0,4 g (1,0 mmol) K_2PtCl_4 und 0,97 g (4,8 mmol) 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3K)-on-2,2-dioxid werden in 3 ml H_2O gelöst. Man

filtriert und läßt das Reaktionsgemisch 17 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die gelben Kristalle werden mit viel MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. 75 ist leichtlöslich in Wasser.

12.2 Kalium-tetrakis(6-methyl-1,2,3-oxathiazinato-4-on-2,2-dioxid)platinat(II) 76

0,2 g (0,5 mmol) K_2PtCl_4 und 0,97 g (4,8 mmol) 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3K)-on-2,2-dioxid werden in 5 ml H_2O gelöst und 12 Stunden auf $90^\circ C$ erhitzt. Der farblose Niederschlag wird abgefrittet, 3mal mit je 3 ml H_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

12.3 Kalium-tetrakis(6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxid)palladat(II) 77

0,25 g (0,9 mmol) Na_2PdCl_4 und 0,85 g (4,3 mmol) 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3K)-on-2,2-dioxid werden in 3 ml H_2O bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 Stunden wird der hellgelbe Niederschlag abgefrittet, 3mal mit je 4 ml H_2O , einmal mit 4 ml EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

12.4 Di- μ -(N,N')sulfadiazinatodichlorobis(tri-n-butylphosphan)-palladium(II) 81

0,3 g (0,4 mmol) $(nBu_3P)_2Pd_2Cl_4$ 80⁷⁵⁾ werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 1,4 g (4,0 mmol) Silbersulfadiazin 79 versetzt. Nach 21 Tagen kräftigem Rühren unter Lichtausschluß wird von überschüssigem 79 abfiltriert und das Lösungsmittel zur Hälfte im Vakuum entfernt. Das kräftig gelbe Reaktionsprodukt 81 wird durch Zugabe von 50 ml H_2O gefällt, mit Wasser gewaschen und

bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Tab. 45. Analysendaten von 75 - 77 und 81

Ver- bindung	Farbe	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	K
<u>75</u>	gelb	ab 250 (Zers.) 32	$C_8H_8Cl_2K_2N_2O_8S_2Pt$ (668,5)	Ber. 14,37 Gef. 14,58	1,21 1,31	4,19 4,19	
<u>76</u>	farblos	ab 312 (Zers.) 83	$C_{16}H_{16}K_2N_4O_{16}S_4Pt$ (921,8)	Ber. 20,85 Gef. 20,55	1,75 1,81	6,08 6,06	8,48 9,13
<u>77</u>	hellgelb	ab 233 (Zers.) 89	$C_{16}H_{16}K_2N_4O_{16}S_4Pd$ (833,2)	Ber. 23,07 Gef. 23,01	1,94 2,21	6,72 6,69	9,39 9,32
<u>81</u>	gelb	220 (Zers.) 76	$C_{44}H_{72}Cl_2N_8O_4S_2P_2Pd_2$ (1186,9)	Ber. 44,53 Gef. 45,35	6,11 6,42	9,44 9,15	a)

a) Ber. S 5,40 Gef. S 5,24

Literaturverzeichnis

- 1) Inorganic Biochemistry, Ed. G.L. Eichhorn, Elsevier, Amsterdam (1973).
- 2) Metal Ions in Biological Systems, Vol. 1-15, Ed. H. Sigel, Marcel Dekker, New York.
- 3) Amino-acids, Peptides and Proteins, Vol. 1-13, Chem.Soc., London.
- 4) R.D. Gillard, Inorg.Chim.Acta Rev. 1,69(1967).
- 5) A. Pasini und L. Casella, J.Inorg.Nucl.Chem. 36,2133(1974).
- 6) E.N. Savonova und V.M. Belikov, Russ.Chem.Rev. 43,745(1974).
- 7) D.A. Phipps, J.Mol.Catalysis 5,81(1979).
- 8) A. Strecker, Ann. 75,27(1850).
- 9) L.M. Volshtein, Soviet J.Coord.Chem. 1,483(1975).
- 10) M. Murakami und K. Takahashi, Bull.Chem.Soc.Japan 32,308(1959).
- 11) J.C. Dabrowiak und D.W. Cooke, Inorg.Chem. 14,1305(1975).
- 12) B.T. Golding, P.V. Ioannou und P.J. Sellars, Inorg.Chim.Acta 56,95(1981).
- 13) B.T. Golding, G.J. Gainsford, A.J. Herlt und A.M. Sargeson, Angew.Chem. 87,523(1975); Tetrahedron 32,389(1976).
- 14) B. Rosenberg, L. van Camp, J.E. Trosko und V.H. Mansour, Nature 222,385(1968).
- 15) B. Rosenberg, Naturwiss. 60,399(1973).
- 16) J.P. Caradonna, S.J. Lippard, M.J. Gait und M. Singh, J.Am. Chem.Soc. 104,5793(1982).
- 17) J.H.J. den Hartog, C. Altona, J.-C. Chottard, J.-P. Girault, J.-Y. Lallemand, F.A.A.M. de Leeuw, A.T.M. Marcelis und J. Reedijk, Nucleic Acids Res. 10,4715(1982).
- 18) W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes und H. Schönenberger, Chem.Ber. 115,2256(1982).
- 19) W. Beck, in A. Müller und E. Diemann (eds.): Transition Metal Chemistry, Current Problems of General, Biological and Catalytic Relevance, S. 307, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 20) D.H. Williams und D.H. Busch, J.Am.Chem.Soc. 87,4644(1965).
- 21) D.A. Buckingham, L.G. Marzilli und A.M. Sargeson, J.Am.Chem. Soc. 89,5133(1967).

- 22) R.D. Gillard und D.A. Phipps, Chem.Comm. 1970,800.
- 23) R.D. Gillard, P.O'Brien, P.R. Norman und D.A. Phipps, J.Chem.Soc.Dalton 1977,1989.
- 24) J.P. Greenstein und M. Winitz, Chemistry of the Amino Acids, Wiley, New York (1961).
- 25) D.E. Metzler, J.D. Longenecker und E.E. Snell, J.Am.Chem. Soc. 76,639(1954).
- 26) S. Akabori, Nature 173,324(1956).
- 27) S. Akabori, K. Okawa und M. Sato, Bull.Chem.Soc.Japan 29,608(1956); Bull.Chem.Soc.Japan 30,937(1957).
- 28) S. Akabori, T.T. Otani, R. Marshall, M. Winitz und J.P. Greenstein, Arch.Biochem.Biophys. 83,1(1959).
- 29) Y. Kutani, T. Okuda, M. Sato und S. Akabori, Bull.Chem. Soc.Japan 32,203(1959).
- 30) Y. Kutani, T. Okuda und S. Akabori, Bull.Chem.Soc.Japan 33,582(1960).
- 31) H. Mix, Z.physiolog.Chem. 327,41(1961).
- 32) H. Mix, F.W. Wilcke, Z.physiolog.Chem. 337,40(1964).
- 33) T.T. Otani und M. Winitz, Arch.Biochem.Biophys. 90,254(1960).
- 34) L. Benoiton, M. Winitz, R.F. Colman, S.M. Birnbaum und J.P. Greenstein, J.Am.Chem.Soc. 81,1726(1959).
- 35) T.T. Otani und M. Winitz, Arch.Biochem.Biophys. 102,464(1963).
- 36) M.L. Kornguth und H.J. Sallach, Arch.Biochem.Biophys. 91, 39(1960).
- 37) K. Okawa und S. Akabori, British Patent 814063(1959).
- 38) F. Basolo und R.G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, S. 633, Wiley, New York, N.Y. 1967.
- 39) W. Beck und M. Girnth, Chem.Ber. 109,965(1976).
- 40) J.P. Aune, P. Maldonado, G. Larcheres und M. Pierrot, J.Chem.Soc. D 1970,1351
- 41) J.R. Brush, R.J. Magee, M.J. O'Connor, S.B. Teo, R.J. Geue und M.R. Snow, J.Am.Chem.Soc. 95,2034(1973).
- 42) D.A. Phipps, Inorg.Chim.Acta 27, L103(1978).
- 43) S.B. Teo und S.G. Teoh, Inorg.Chim.Acta 44, L269(1980); Inorg.Chim.Acta 70,107(1983).
- 44) L. Casella, A. Pasini, R. Ugo und M. Visca, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1980,1655.

- 45) S.B. Teo, S.G. Teoh, J.R. Rogers und M.R. Snow, J.Chem. Soc., Chem.Comm. 1982,141.
- 46) R.J. Geue, M.R. Snow, J. Springborg, A.J. Herlt, A.M. Sargeson und D. Taylor, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976,285.
- 47) W.G. Jackson, A.M. Sargeson, P.A. Tucker und A.D. Watson, J.Am.Chem.Soc. 103,533(1981).
- 48) K. Harada und J.-I. Oh-Hashi, J.Org.Chem. 32,1103(1967).
- 49) T. Ichikawa, S. Maeda, Y. Araki und Y. Ishido, J.Am.Chem. Soc. 92,5514(1970).
- 50) T. Ichikawa, S. Maeda, T. Okamoto, Y. Araki und Y. Ishido, Bull.Chem.Soc.Japan 44,2779(1971).
- 51) T. Ichikawa, T. Okamoto, S. Maeda, S. Ohdan, Y. Araki, Y. Ishido, Tetrahedron Lett. 1,79(1971).
- 52) S. Ohdon, T. Okamoto, S. Maeda, T. Ichikawa, Y. Araki, A. Ishido, Bull.Chem.Soc.Japan 46,981(1973).
- 53) A. Nakahara, S. Nishikawa, J. Mitani, Bull.Chem.Soc.Japan 40,2212(1967).
- 54) J.T. Wroblewski, G.J. Long, Inorg.Chem. 16,2752(1977).
- 55) Y. Nakao, K. Sakurai und A. Nakahara, Bull.Chem.Soc.Japan 40,1536(1967).
- 56) A. Nakahara, H. Yamamoto und H. Matsumoto, Bull.Chem.Soc. Japan 37,1137(1964).
- 57) Y. Nakao, K. Sakurai und A. Nakahara, Bull. Chem.Soc.Japan 39,1471(1966).
- 58) G.L. Eichhorn und N.D. Marchand, J.Am.Chem.Soc. 78,2688(1956).
- 59) J.J. Fett und H.W. Gschwend, J.Org.Chem. 42,2639(1977).
- 60) L. Ghosez, J.-P. Antoine, E. Deffense, M. Navarro, V. Libert, M.J. O'Donnell, W.A. Bruder, K. Willey und K. Wojciechowski, Tetrahedron Lett. 23,4255(1982).
- 61) S. Bradamante, S. Colombo, G.A. Pagani und S. Roehns, Helv. Chim.Acta 64,568(1981).
- 62) E.E. Snell, A.E. Braunstein, E.S. Severin und Y.M. Torchinsky, Pyridoxal Catalysis Enzymes and Model Systems, Interscience, New York (1968).
- 63) L. Casella, M. Gullotti und G. Pacchioni, J. Am.Chem.Soc. 104,2386(1982).

- 64) E. Ambach, U. Nagel und W. Beck, Chem.Ber. 116,659(1983).
- 65) L.E. Erickson, J.W. Mc.Donald, J.K. Howie und R.P. Clow, J.Am.Chem.Soc. 90,6371(1968); L.E. Erickson, M.D. Erickson und B.L. Smith, Inorg.Chem. 12,412(1973).
- 66) H. Shanan-Atidi und K.H. Bar-Eli, J.phys.Chem. 74,961(1970).
- 67) Ulrich Nagel, Institut für Anorganische Chemie, Universität München.
- 68) P.D. Ford, K.B. Nolan und D.C. Povey, Inorg.Chim.Acta 61, 189(1982).
- 69) Sr. H. Elsbernd und J.K. Beattie, J.Chem.Soc. (A) 1970,2598.
- 70) G.W. Watt und J.F. Knifton, Inorg.Chem. 6,1010(1967).
- 71) H. Motschi, P.S. Pregosin und L.M. Venanzi, Helv.Chim.Acta 62,667(1979).
- 72) H. Motschi und P.S. Pregosin, Inorg.Chim.Acta 40,141(1980).
- 73) A.J. Carty, Inorg.Chem. 15,1956(1976).
- 74) L. Olgemöller und W. Beck, Chem.Ber. 213, (1983) im Druck.
- 75) W. Beck und M. Girth, Chem.Ber. 109,965(1976).
- 76) T.G. Appleton und J.R. Hall, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1983,911.
- 77) P.S. Pregosin, Coord.Chem.Rev. 44,247(1982).
- 78) P.S. Pregosin, H. Omura und L.M. Venanzi, J.Am.Chem.Soc. 95, 2047(1973).
- 79) H. van der Poel, G. van Koten, D.M. Grove, P.S. Pregosin und K.A. Ostoja Starzewski, Helv.Chim.Acta 64,1174(1981).
- 80) S.J.S. Kerrison und P.J. Sadler, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1977, 861.
- 81) G. Wallin, Öfvers.Akad.Stockholm 49,21(1892).
- 82) W. Hieber und F. Mühlbauer, Z.anorg.Chem. 186,98(1930).
- 83) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Tl.B, Lfg 1, 205(1963).
- 84) J.A. Davies und F.R. Hartley, Chem.Rev. 81,79(1981).
- 85) P. Braunstein, D. Matt, J.Fischer, L. Ricard und A. Mitschler, Nouveau Journal de Chimie 4,493(1980).
- 86) P.H. Chapman, R.P. Houghton und C.S. Williams, J.Chem.Soc. (C) 1970,1183.
- 87) H. Yoneda, Y. Morimoto, Y. Nakao und A. Nakahara, Bull.Chem. Soc.Japan 41,255(1968).

- 88) Y. Nakao und A. Nakahara, Bull.Chem.Soc.Japan 46, 187(1973).
- 89) H.C. Freeman und M.L. Golomb, J.Chem.Soc. (D) 1970,1523.
- 90) O. Uyama, Y. Nakao und A. Nakahara, Bull.Chem.Soc.Japan 46,496(1973).
- 91) P.J. Lawson, M.G. Mc.Carthy und A.M. Sargeson, J.Am.Chem. Soc. 104,6710(1982).
- 92) P.D. Ford, K.B. Nolan und D.C. Povey, Inorg.Chim.Acta 61, 189(1982).
- 93) U. Taubald, U. Nagel und W. Beck, Chem.Ber., im Druck.
- 94) I.A. Baidina, N.V. Podberezskaya, S.V. Borisov und E.V. Golubovskaya, Zh.Strukt.Khim.21,188(1980).
- 95) M.C. Navarro-Ranninger, S. Martinez-Carrera und S. Garcia-Blanco, Acta Cryst. C39,186,188(1983).
- 96) J. Lewis, R.J. Irving und G. Wilkinson, J.Inorg.Nucl. Chem. 7,32(1958).
- 97) C.A. Tsipis, D.P. Kessissoglou und G.E. Manoussakes, Inorg.Chim.Acta 65,L137(1982).
- 98) W.A. Freeman, J.Am.Chem.Soc. 105,2725(1983).
- 99) B. Jezowska-Trzebiatowska, K. Gerega und G. Formicka-Kozłowska, Inorg.Chim.Acta 40,187(1980).
- 100) L. Maresca, G. Natile, M. Calligaris, P. Delise und L. Randaccio, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1976,2386.
- 101) A. De Renzi, B. Di Blasio, A. Saporito, M. Scalone und A. Vitagliano, Inorg.Chem. 19,960(1980).
- 102) H. van der Poel, G. van Koten und G.C. von Stein, J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1981,2164.
- 103) S.J.S. Kerrison und P.J. Sadler, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1981,61.
- 104) K. Matsumoto und K. Fuwa, J.Am.Chem.Soc. 104,897(1982).
- 105) J.P. Laurent, P. Lepage, P. Castan und P. Arrizabalaga, Inorg.Chim.Acta 67,31(1982).
- 106) J.K. Barton, C. Caravana und S.J. Lippard, J.Am.Chem. Soc. 101,7269(1979).
- 107) B. Lippert, D. Neugebauer und U. Schubert, Inorg.Chim. Acta 46,L11(1980).

- 108) O. Simonsen und H. Toftlund, Inorg.Chem. 20,4044(1981).
- 109) F.A. Cotton, L.R. Falvello und S. Han, Inorg.Chem. 21, 2889(1982).
- 110) C.M. Che, W.P. Schaefer, H.B. Gray, M.K. Dickson, P.B. Stein und D.M. Roundhill, J.Am.Chem.Soc. 104,4253(1982).
- 111) W. Beck und F. Holsboer, Z. Naturforsch. 28b,511(1973).
- 112) H. Toftlund, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1979,837.
- 113) A.R. Siedle, M.C. Etter, M.E. Jones, G. Filipovich, H.E. Mishmash und W. Bahmet, Inorg.Chem. 21,2624(1982).
- 114) W. Purucker, Dissertation Universität München (1973).
- 115) G. Raudaschl, B. Lippert und J.D. Hoeschele, Inorg.Chim. Acta 78,L43(1983).
- 116) Yu.N. Kukushkin und G.P. Gur'yanova, Russ.J.Inorg.Chem. 15,1435(1970).
- 117) S.J.S. Kerrison und P.J. Sadler, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1977,861.
- 118) K. Nakamoto, Y. Morimoto und A.E. Martell, J.Am.Chem.Soc. 83,4528 (1961).
- 119) Y.S. Varshavskii, E.N. Inkova und A.A. Grinberg, Russ.J. Inorg.Chem. 8,1394(1963).
- 120) A.J. Banister, N.N. Greenwood, B.P. Straughan und J. Walker, J.Chem.Soc. 1964,995.
- 121) R.A. Condrate und K. Nakamoto, J.Chem.Phys. 42,2590(1965).
- 122) T.J. Lane, C.S.C., J.A. Durkin und R.J. Hooper, Spectrochim.Acta 20,1013(1964).
- 123) A.A. Grinberg, K. Yuan und Y.S. Varshavskii, Dokl.Chem.Proc. Acad.Sci.USSR 154,56(1965).
- 124) J.A. Kieft und K. Nakamoto, J.Inorg.Nucl.Chem. 29,2561(1967).
- 125) J.J. Kharitonov, H. Bissinger, E. Ambach und W. Beck, Z.Naturforsch. 37b,1034(1982).
- 126) J.F. Jackovitz, J.A. Durkin und J.L. Walter, Spectrochim. Acta 23A,67(1967); Y. Inomata, T. Inomata, T. Morikawi und J.L. Walter, Spectrochim.Acta 29A,1933(1973); Bull. Chem.Soc.Japan 44,365(1971).
- 127) A.A. Isab und P.J. Sadler, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976, 1051.

- 128) C.J. Danpure, *Biochem.Pharmacol.* 25,2343(1976).
- 129) D.H. Brown, G.Mc Kinlay und W.E. Smith, *J.Chem.Soc. Dalton* 1977,1874; 1978,199.
- 130) R.J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier 1978.
- 131) A. Misher, *J. Pharmacol.Exp.Ther.* 181,292(1972); *ibid.* 197,145(1976).
- 132) H.N. Adams und J. Strähle, *Z.anorg.allg.Chem.* 485,65 (1982).
- 133) B.I. Peshchevitskii und V.S. Konovalova, *Russ.J.Inorg. Chem.* 16,69(1971).
- 134) C.S. Gibson und M.W. Colles, *J.Chem.Soc.* 1931,2407.
- 135) M.M. Francois, *Compt.rend.* 136,1557(1903).
- 136) V.A. Belonosov, N.J. Ushakova, Ya.V. Salyn, V.G. Pleshakov, B.E. Zaitsev, V.I. Zelenov, A.M. El'bert und A.K. Molodkin, *Russ.J.Inorg.Chem.* 26,519(1981).
- 137) T. Inazu, *Bull.Chem.Soc. Japan* 39,1065(1966).
- 138) S. Yamada und K. Yamanouchi, *Bull.Chem.Soc.Japan* 43,1744(1970).
- 139) J. Kollmann, Ch. Schröter und E. Hoyer, *J.prakt.Chem.* 317, 515(1975).
- 140) R.S. Tobias, C.E. Rice, W. Beck, B. Purucker und K. Bartel, *Inorg.Chim.Acta* 35,11(1979).
- 141) M.J. Ridd und F.R. Keene, *J.Am.Chem.Soc.* 103,5733(1981).
- 142) B. Purucker und W. Beck, *Chem.Ber.* 107,3476(1974).
- 143) W.J. Geary, *Coord.Chem.Rev.* 7,81(1971).
- 144) J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof und F. Hensel, *J.Chem. Soc., Chem.Comm.* 1978,905.
- 145) A.Mc. Neillie, D.H. Brown und W.E. Smith, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1980,767.
- 146) M. Bonamico und G. Dessy, *Acta Cryst.* B29,1735(1973).
- 147) J.C.M. Tindemans van Eijndhoven und G.C. Verschoor, *Mat. Res.Bull.* 9,1667(1974).
- 148) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1979.
- 149) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* Bd. 15, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1974.

- 150) S. Levine, J.Am.Chem.Soc. 76,1382(1954).
- 151) D. Cook, Can.J.Chem. 37,48(1959).
- 152) G.A. Olah, S.J. Kuhn, W.S. Tolgyesi und E.B. Baker, J.Am.Chem.Soc. 84,2733(1962).
- 153) E.A. Allen und W. Wilkinson, Spectrochim.Acta 28A, 2257(1972).
- 154) P. Braunstein und R.J.H. Clark, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973,1845.
- 155) M.S. Kharasch und H.S. Ishbell, J.Amer.Chem.Soc. 53, 3059(1931).
- 156) A. Tyabji und C. Gibson, J.Chem.Soc. 1952,450.
- 157) W. Beck und E. Schier, Z.Naturforsch. 25b,221(1970).
- 158) H.G. Biedermann, G. Rossmann und K.E. Schwarzhan, Z.Naturforsch. 26b,480(1971).
- 159) A.D. Magri, G.D'Ascenzo, S.N. Cesaro und E. Chiacchierini, Thermochim.Acta 36,279(1980).
- 160) S.Z. Haider, K.M.A. Malik, K.J. Ahmed, H. Hess, H. Riffel und M.B. Hursthouse, Inorg.Chim.Acta 72,21(1983).
- 161) K. Clauß und H. Jensen, Angew.Chem. 85,965(1973).
- 162) Merkblatt "Acesulfam K" der Firma Hoechst.
- 163) E.F. Paulus, Acta Cryst. B31,1191(1975).
- 164) K. Clauß, E. Lück und G.-W. v. Rymon Lipinski, Z.Lebensm. Unters.-Forsch. 162,37(1976).
- 165) A.T.M. Marcelis, J.L. van der Veer, J.C.M. Zwetsloot und J. Reedijk, Inorg.Chim.Acta 78,195(1983).
- 166) A.J. Crowe, Chemistry and Industry 1983,304.
- 167) P.J. Sadler, Inorg.Perspect. in Biol.Med. 1,233(1978).
- 168) D.S. Cook und M.F. Turner, J.Chem.Soc.Perkin II 1975, 1021.
- 169) A. Bult und H.B. Klasen, J.Pharm.Sci. 67,284(1978).
- 170) B.J. Sandmann, R.U. Nesbitt und R.A. Sandmann, J.Pharm. Sci. 63,948(1974).
- 171) A. Bult und H.B. Klasen, Arch.Pharm. 313,1016(1980).
- 172) N.S. Biradar und C.S. Patil, Inorg.Chim.Acta 67,177(1982).
- 173) A. Bult, Pharm.Week.Sci.Ed. 3,213(1981).
- 174) A. Pasini, E. Bersanetti, F. Zunino und G. Savi, Inorg. Chim.Acta 80,99(1983).

- 175) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- 176) D.N. Sen, S.J. Mizushima, C. Curran und J.V. Quagliano, J.Am.Chem.Soc. 77,211(1955).
- 177) B.W. Delf, R.D. Gillard und P.O'Brien, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1979,1301.
- 178) F.W. Pinkard, E. Sharrat, W. Wardlaw und E.G. Cox, J.Chem.Soc. 1934,1012.
- 179) H. Brederbeck, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. 101,41(1968).
- 180) Abschnitt 3.2
- 181) L.M. Volshtein und J.O. Volodina, Russ.J.Inorg.Chem. 5,949(1960).
- 182) J. Meisenheimer, Ann. 438,266(1924).
- 183) A.C. Cope und E.C. Friedrich, J.Am.Chem.Soc. 90,909(1968).
- 184) P.C. Hydes und D.M. Watkins, Belg. 875739; C.A. 92, 99598(1980).
- 185) D.B. Dell'Amico und F. Calderazzo, Gazz.Chim.Ital. 103,1099(1973).

Zusammenfassung

Eine Reihe von Schiffbase-Komplexen von Platin, Palladium, Kupfer und Nickel(II) wird aus Glycinato-Chelatkomplexen und Amidacetalen erhalten. Die Struktur der Verbindungen wird spektroskopisch, die von $\text{Cl}(\text{n-Bu}_3\text{P})\overline{\text{PtO}_2\text{C-CH}_2\text{-N=CHNMe}_2}$ 15a durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Bei trans-Bis-(glycinato)platin(II) wird mit DMF auch Reaktion an der α -Methylengruppe eines Glycinat-Liganden unter Bildung eines Serinderivats als Liganden (18) beobachtet, wobei der Bis(Schiffbase)-Komplex 14a als Zwischenprodukt isoliert werden kann.

Die Umsetzung von Bis(glycinato)platin(IV)-Komplexen mit Amidacetalen führt zu den Bis N-[(Alkoxy)methylen]glycinato platin(II)-Schiffbase-Komplexen 27 und 28. Im Gegensatz zu den übrigen Schiffbase-Komplexen mit einem N-Dimethylaminomethylen-Substituenten bleibt die Schiffbase-Gruppe der N-[(Alkoxy)methylen]glycinato-Komplexe bei der Öffnung der Chelatringe mittels Halogenwasserstoff in 29 erhalten. $[\text{Co}^{\text{III}}\text{en}_2(\text{glyO})]\text{Cl}_2$ wird von Amidacetalen unter Abspaltung des Glycinatliganden zu einem Ethylendiaminkobalt(II)-Komplex mit zwei Schiffbase-Gruppen (25) reduziert. Die photochemische Reaktion von 25 mit CO liefert den Bis(N,N-dimethylformamid)kobalt(III)-Komplex 26.

Bei der Umsetzung des Glycinatopalladiumkomplexes 32 mit Formaldehyd wird unter milden Bedingungen Serin erhalten. Die Reaktion verläuft über den [N-(methylen)glycinato]-Schiffbase-Komplex 35 als Zwischenstufe. Mit der Isolierung von 35 gelang der Nachweis, daß bei der Akabori-Reaktion primär das N-Atom

des Glycinatliganden angegriffen wird.

Aus K_2PtCl_4 bzw. Na_2PdCl_4 , Natriumpyruvat und Aminosäuren bzw. Aminosäurederivaten wird durch template-Reaktion eine größere Zahl von N-Pyruvyliden-Schiffbase-Chelatkomplexen erhalten. Dabei zeigt sich, daß die geringe Pt-O-Bindungsenergie die Ringspannung von zwei kondensierten 5-Chelatringen nicht zu kompensieren vermag; die zweite Carboxylatgruppe wird bei dem Glycinato-Komplex 37 nicht koordiniert. Bis(aminosäurechelat)platin(II)-Komplexe reagieren mit Nitrosylsalzen zu kationischen Komplexen des Typs $[Pt(aminosäurechelato)_2NO]^+$ mit fünffach koordiniertem Platin. Die Aminogruppe wird nicht angegriffen. Bei der nachfolgenden Umsetzung dieser Verbindungen mit Halogenen in DMF werden die DMF-Addukte von Bis(aminosäurechelat)platin(IV)-Komplexen erhalten.

Die Reaktion von Aminosäuren bzw. Aminosäurederivaten mit Au_2Cl_6 in Thionylchlorid führt zu Ammoniumsalzen mit Tetrachloraurat als Anion, wie auch durch Röntgenstrukturanalyse von $alaOMe \cdot HAuCl_4$ 68 belegt wird.

Von Thiolliganden wird Au(III) zu Au(I) reduziert. Tetrachloraurate(III) reagieren mit Cysteinesterhydrochloriden zu polymeren Komplexen der Zusammensetzung $(AuSCH_2-CH(NH_2)-CO_2R)_n$ 73, 74. Mit dem Anion des 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxids ("Acesulfam-K") als Liganden werden Komplexe vom Typ $K_2Cl_2Pt(Ligand)_2$ 75 und $K_2M(Ligand)_4$ 76, 77 ($M=Pt, Pd$) dargestellt. Die Struktur von 75 wird mittels Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann danke ich für die Ausführung der Röntgenstrukturanalysen. Mein Dank gilt Herrn F. Adams, Herrn G. Nilz, Herrn H. Schuster, Frl. B. Obermaier, Herrn C. Lorck und Frl. P. Mizamidu für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika. Ich danke auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundschaftliche Zusammenarbeit, Frau Hanatschek und Frau Maurer für die Aufnahme der IR-Spektren sowie Frau Moser und Herrn Schönauer für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Lebenslauf

Name: Eberhard Ambach

Geburtstag: 19.8.1956 in München

Eltern: Dr. Erwin Ambach, Dipl.Ing. und
Roswitha Ambach, geb. May
Mutter gestorben 1971

Ausbildung:

1962 - 1966 Volksschule an der
Camerloher Straße in München

1966 - 1975 Erasmus-Grasser-Gymnasium
in München (Abitur)

Bundeswehr:

Juli 1975 - Sept. 1976 Grundwehrdienst

Studium:

Nov. 1976 Beginn des Chemiestudiums
an der Universität München

Mai 1979 Diplom-Vorprüfung

Nov. 1980 Mündlicher Teil der Diplom-
Hauptprüfung

Juli 1981 Abschluß der Diplomarbeit bei
Prof. Dr. W. Beck

ab Aug. 1981 Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Beck

Nov. 1981 - Okt. 1983 Stipendium des Verbandes der
Chemischen Industrie

